

磁化率測定による希土類マンガナイトの  
Jahn-Teller型相転移の研究

平成2年度

工学博士

下野 晃

豊橋技術科学大学



①

# 磁化率測定による希土類マンガナイトの Jahn-Teller型相転移の研究

平成3年

豊橋技術科学大学材料システム工学専攻

下野 晃



## 磁化率測定による希土類マンガナイトのJahn-Teller型

### 相転移の研究—和文要旨

ペロブスカイト型の希土類マンガナイトは、物理的にも化学的にも非常に興味のある物質であり、これまで数々の研究報告がある。この構造に関連した化合物で、Ruddlesden-Popper型化合物と呼ばれ一般式 $AX(ABX_3)_n$ で表わされる化合物の存在も知られている。しかし、これらの構造を有する希土類マンガナイト化合物に関してはほとんど研究されていない。一方、これらの化合物は $(MnO_6)$ 酸素八面体結晶場がありJahn-Teller効果によって結晶が歪んでいること、酸素不定比性による物性の変化などが期待されるため、ペロブスカイト関連化合物セラミックスの研究の1つのモデル物質として磁性や電子論的面から興味ある物質である。

そこで、本研究ではペロブスカイト型の $LaMnO_{3+x}$ 、および上式においてそれぞれ $n=2$ 、 $n=1$ に対応する $BaLn_2Mn_2O_7$  ( $Ln=Sm, Eu, Gd, Tb$ )、 $Ca_{1-x}Nd_xMnO_4$ 系の試料を合成し、磁化率測定を中心として、これら化合物のJahn-Teller型相転移について調べることを目的とした。

ペロブスカイト型の希土類マンガナイトでは、酸素不定比性によってキュリー点以下で強磁性的挙動を示すものと強磁性が反強磁性に寄生した弱強磁性的挙動を示す2種類に分類されることが分かった。このことは、酸素不定比の増加に伴って、 $Mn^{4+}$ が増し強磁性的な $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ の相互作用が増加するためである。また、Jahn-Teller効果に起因する斜方晶から菱面体晶系への相転移温度もJahn-Tellerイオンでない $Mn^{4+}$ の増加に伴って低温側にシフトし磁化率曲線に見られる異常も次第に不明瞭になり、その温度範囲も広がった。

そして、 $BaLn_2Mn_2O_7$ 系では、 $Ln=Gd$ の斜方晶相の合成に初めて成功した。また、すべての系の斜方晶の相は、高温でJahn-Teller効果に起因する正方晶への相転移に対応して磁化率曲線に異常がみられた。これまでこの系では希土類の種類によって斜方晶相には、2種類のタイプ(Sm型、Tb型)があると考えられていた。しかし斜方晶の $BaEu_2Mn_2O_7$ の磁化率曲線およびDSCにおいて、正方晶への相転移に対応した異常(550K)以外に420K付近にも異常がみられた。この異常については、室温でSm型の斜方晶の相である試料を1273K、Ar雰囲気中で平衡にした後、



氷点まで急冷するとTb型斜方晶の相になったことから、Sm型斜方晶から、Tb型の斜方晶への転移によるものであることを発見した。このことによりEu系に関して、相の状態図を提唱できた。また、Sm型、Tb型の斜方晶の出現は、希土類の種類によるものではなく、相の安定性の違いによって出現するのではないかと考えられる。

また、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ の酸素不定比性と相転移に関する研究では、高い酸素分圧下で調整すると正方晶の相となり、低い酸素分圧下で調整すると斜方晶の相となることが分かった。そして、斜方晶の試料は320K付近で正方晶へ相転移することを発見した。



Abstract : Study on the Jahn-Teller type phase transition of rare earth manganite by the measurement of magnetic susceptibility

The crystallographic phase transition of rare earth manganites caused by the Jahn-Teller effect was investigated using magnetic susceptibility measurement. Related to the perovskite structure, there exist the Ruddlesden-Popper type compounds which are represented by the general formula,  $AX(ABX_3)_n$ . But the study on rare earth manganite which has these structure is hardly known. Since these compounds have  $(MnO_6)$  oxygen octahedral crystal field, it is expected that they have the crystallographic distortion due to the Jahn-Teller effect and the variation of the properties with oxygen nonstoichiometry due to mixed valence of Mn ions. Therefore, the study on these compounds is very valuable as a model material from the point of view of magnetism and electronic theory.

The purpose of this study are to synthesize the nonstoichiometric phases of  $LaMnO_3$ ,  $BaLn_2Mn_2O_7$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb$ ) and  $Ca_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$  and to investigate the Jahn-Teller type phase transition of those compounds mainly by measurement of magnetic susceptibility.

For the perovskite type  $LaMnO_3$ , it has been found that the magnetic behaviors are classified into two types by oxygen nonstoichiometry below Curie point. The one is ferromagnetic behavior and the other is weak ferromagnetic behavior which has a ferromagnetic behavior added to antiferromagnetic behavior. Those behaviors are caused by increasing ferromagnetic  $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$  interaction with increasing oxygen nonstoichiometry. And the temperature of the phase transition from the orthorhombic to the rhombohedral due to the Jahn-Teller effect decreased and the temperature range of the transition became wider with oxygen nonstoichiometry.

For  $BaLn_2Mn_2O_7$  phase, which is one of the Ruddlesden-Popper type compounds, corresponding to  $n = 2$ , the synthesis of the orthorhombic  $BaGd_2Mn_2O_7$  and several measurements about the phase transition were performed. Magnetic measurement for stoichiometric and



nonstoichiometric  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Ln = Sm, Eu, Gd, and Tb) were performed from 5 to 100K using SQUID magnetometer and from 77 to 800K with the Faraday method. These compounds have essentially paramagnetism in this temperature range. With the Faraday method the magnetic susceptibility curve for each stoichiometric compound showed a similar pattern of anomaly at high temperature, corresponding to the phase transitions caused by the Jahn-Teller effect. The transition temperatures determined from an anomalous point of the magnetic susceptibility measurements, 525K for  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , 640K for  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  and 725K for  $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  are also in good agreements with the results from another methods. Especially in  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  there were two anomalies, at 420K and 550K, the latter of which is in good agreement with the transition temperature from orthorhombic to tetragonal phase. At 420K thermal anomaly was also found in DSC curve. The existence of two kinds of phase transition, orthorhombic (Sm-type) to another type of orthorhombic (Tb-type) and subsequently to tetragonal phase was suggested in  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . The phase diagram for the nonstoichiometric compound of  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  was proposed.  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  phase has an orthorhombic structure when it is annealed under low oxygen partial pressure at high temperature, while it has a tetragonal structure when annealed under high oxygen partial pressure, although the degree of oxygen nonstoichiometry is small. It was found from the results of high temperature X-ray diffractometry, that  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  phase has a phase transition from orthorhombic to tetragonal. The transition temperature, near 320K, was determined by DSC, electrical conductivity and magnetic susceptibility measurements.



## 目 次

第 1 章	序 論	
1 - 1	希土類マンガナイト	1
1 - 2	本研究の目的及び概要	2
1 - 3	Jahn-Teller効果	3
1 - 4	磁化率の定義	9
第 2 章	試料調整、実験装置および実験方法	
2 - 1	試料調整	
2 - 1 - 1	LaMnO <sub>3</sub> 試料の合成	18
2 - 1 - 2	BaLn <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb)試料の合成	18
2 - 1 - 3	Ca <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MnO <sub>4</sub> 試料の合成	18
2 - 2	酸素不定比量の調整	22
2 - 3	測定法	
2 - 3 - 1	磁化率測定	
2 - 3 - 1 (1)	磁化率測定装置	33
2 - 3 - 1 (2)	磁場勾配の決定および 石英バスケット、石英ウェイトの補正	37
2 - 3 - 1 (3)	天秤の補正	40
2 - 3 - 1 (4)	試料の釣り下げ位置の決定	40
2 - 3 - 2	S Q U I D	
2 - 3 - 2 (1)	S Q U I D 装置	42
2 - 3 - 2 (2)	測定手順	42
2 - 3 - 3	粉末X線回折法	45
2 - 3 - 4	高温X線回折法	45
2 - 3 - 5	D S C 測定法	46
2 - 3 - 6	電気伝導度測定法	46



第 3 章	ペロブスカイト型希土類マンガナイト	
3-1	ペロブスカイト型希土類マンガナイトに関する概要	49
3-2	結果及び考察	
3-2-1	磁化率の温度依存性	51
3-2-2	高温相転移	60
第 4 章	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型希土類マンガナイト	
4-1	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型希土類マンガナイトに関する概要	61
4-2	$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の X 線回折パターン	66
4-3	結果及び考察	
4-3-1	斜方晶系 $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の合成と相転移の発見	68
4-3-2	低温での磁化曲線	72
4-3-3	磁化率の温度依存性	81
4-3-4	$\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の状態図	92
4-3-5	有効磁気モーメント	93
4-3-6	相転移温度についての他の手法との比較	94
第 5 章	$\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型希土類マンガナイト	
5-1	$\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型希土類マンガナイトに関する概要	96
5-2	結果及び考察	
5-2-1	酸素不定比性と格子定数	98
5-2-2	高温 X 線回折	98
5-2-3	相転移温度の決定	104
第 6 章	総括	108
謝辞		109
参考文献		110



## 第 1 章 序論

### 1-1 希土類マンガナイト

化学式 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型の化合物は誘電<sup>1)-3)</sup>、磁性<sup>4)-16)</sup>、触媒<sup>17)-22)</sup>などいろいろな面より興味を持って調べられてきた。ペロブスカイト型の結晶模型をFig. 1-1に示す。さらにこのペロブスカイト型の結晶に関連した化合物で一般式 $AX(ABX_3)_n$ で表わされる化合物の存在も知られている。これらの化合物は、Ruddlesden-Popper型化合物<sup>23)</sup>と呼ばれ、上式において $n=1$ のものが $K_2NiF_4$ 型構造に対応し、 $n=2$ のものが、 $Sr_3Ti_2O_7$ 型構造に対応している<sup>24)</sup>。これらは、Xとして酸素をとった酸化物では、Aとして、アルカリ土類元素や希土類元素がまた、Bとして、いくつかの遷移元素をとる系でその存在が知られている。本研究は、B-siteの遷移金属元素として、MnをとりA-siteに主として希土類をとり、この希土類の一部をBaやCa等でおきかえた系の $LaMnO_3$ 、 $BaLn_2Mn_2O_7$  ( $Ln=Sm, Eu, Gd, Tb$ )および、 $Ca_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$ に関するものである。この希土類マンガナイトのうちペロブスカイト型の $LnMnO_3$  ( $Ln = La-Dy$ )は、物理的な面からは、A型反強磁性体ということから興味を持って調べられている。以下希土類をLnと表わす。一方、 $Ln = Ho-Lu$ およびY、Scでは六方晶の強誘電物性を示すことがみいだされている。また、化学的な面からはいろいろな触媒への応用について研究されてきた。そしてこれらの化合物を基礎的な面からみると( $MnO_6$ )酸素八面体結晶場がありJahn-Teller効果<sup>25)-27)</sup>によって結晶が歪んでいること、これらのことと関連して、酸素不定比性による物性の変化などが期待されるため興味ある物質である。

一方、高温超伝導物質の $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ <sup>28)-30)</sup>の出現以来、Ba-Ln-Cu-O系の化合物の研究が盛んに行われている。著者の所属する研究室では、Ba-Ln-Cu-O系超伝導物質の発見される以前より、この希土類マンガナイトに注目して研究を行ってきた。この高温超伝導物質に類似の構造を有しているこれら希土類マンガナイト系化合物は、マンガニオンが3価と4価の混合原子価を取ることから上述の酸素不定比性を持つことや、Jahn-Teller効果のために歪んだ結晶構造を取ることなど $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ 、 $Ba_xLa_{1-x}CuO_4$ などの高温超伝導物質といくつかの共通点を持っている。このため一連の希土類マンガナイトは、超伝導を含めたペロブスカイト関連化合物セラミックスの研究の1つのモデル物質として磁性や電子的面からも興味のある物質である。



## 1-2 本研究の目的及び概要

Ruddlesden-Popper型の希土類マンガナイトのうち、 $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+x}$  については、これまでにM.N. Deschizeaux Cheruy and J.C. Joubert<sup>3,1)</sup> により正方晶系の相が合成できることや、希土類がSmやEuについては斜方晶も合成できることが報告されているがその物性についてはほとんど報告されていない。今迄にこれと類似の系である $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ について、Sherwood<sup>3,2)</sup>の磁気的特性の測定の文献があるのみである。そこで、物性の1つとしてこの希土類マンガナイトがどのような磁性を有するかを知ることは興味あることである。また斜方晶のものはJahn-Teller効果のために歪んでいると考えられているためd電子の挙動を直接観測している磁気測定を行うことは有用である。本研究は以上の目的のもとにペロブスカイト型構造の $\text{LaMnO}_3$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ )、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型の $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$ の各希土類マンガナイトの試料を合成し磁気測定を中心とした各種の測定を行って $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+x}$ 相を中心として高温相転移について調べた。磁気測定は液体窒素温度以上ではFaraday法で、また極低温ではSQUIDを用いて行った。

その結果 $\text{LaMnO}_3$ 系については、酸素不定比量が多いものは低温において、強磁性を示し、定比に近いものは弱強磁性を示すこと、さらに定比に近い組成のものは高温においてJahn-Teller効果に起因する斜方晶系から菱面体晶系への相転移を反映する異常が磁化率曲線に明瞭に現われた。そして、酸素不定比性の増加にともなって $\text{Mn}^{3+}$ イオンが減少しJahn-Teller効果が弱まることによって相転移温度が低温側に移動し、その相転移にともなう磁化率の変化の大きさも小さくなることが磁化率曲線の異常点の変化より分かった。

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系に関しては、 $\text{Ln} = \text{Gd}$ 系の斜方晶の相の合成に初めて成功した。この斜方晶はいわゆるTb型のものであることが分かりこれにより $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系は、 $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ の斜方晶のものと $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ の斜方晶のものの2種類のグループが存在することが明らかになった。そして $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ のものでは、室温でJahn-Teller効果によって歪んで斜方晶をとる相が高温で、正方晶に転移する時に磁化率曲線に異常が現われることが分かった。また、これまで斜方晶の相は、上述の如く希土類の種類によって2つ種類にグループ分けできると考えられていたが<sup>3,3)</sup> Eu系の試料の磁化率測定からこの2種類の斜方晶が存在することを示唆する結果が得られた。このことから $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の斜方晶試料についてさらに熱処理を加え種々の測定を行った結果から、従来みつけられていた2種類の斜方晶の相が、 $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系において両方の相が出現することが分かり、新しくこの系について



の状態図を提案できた。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ 系については、酸素不定比性と格子定数の関係が得られ、この系についても、斜方晶から正方晶への相転移に起因する異常が磁化率曲線に現われた。

これらの3つの系において磁化率測定によって得られた転移温度は、他の方法より観測した転移温度と良く一致している。

この様に3種類の希土類マンガナイトの系の研究においてJahn-Teller効果による結晶転移を有する系については、磁気測定のみから類似の結果が得られこれらについて議論ができた。

### 1-3 Jahn-Teller効果

本研究で取り扱う希土類マンガナイトにおいて問題となるのは、酸素八面体場に置かれた3価のマンガンイオンのJahn-Teller効果についてである。

非直線分子において原子が高い対称性を持つ幾何学的配置をとろうとすると電子の状態が縮退することがある。このような場合もっと低い対称性の配置になって縮退を解いたほうがエネルギー的に安定になる。これをJahn-Teller効果という。

八面体結晶場について考えると、自由イオンの状態で5重に縮退していたマンガンイオンのd軌道 ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) (Fig. 1-2) が酸素八面体結晶場内に入ると、x、y、z軸の軸方向に配位子である酸素イオンがあるため (Fig. 1-3) この負電荷との反発によって軸方向の軌道 ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) のエネルギー状態は高くなり重心の法則によってそれに相当する分だけ他の軌道のエネルギー状態は低くなる。(Fig. 1-4) つまり5重の縮退が解けて2重に縮退した  $e_g$  準位と3重に縮退した  $t_{2g}$  に分裂する。これが正八面体結晶場中でのd軌道のエネルギー状態である<sup>34)</sup>。

そしてFig. 1-5(a)の様にZ軸上の配位子が中心金属イオンから遠ざかるように歪む場合 (Z-out) は、配位子とZ軸成分を含む軌道 ( $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) との相互作用は減少しこれらの軌道は安定化し、Z成分を含まない軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ) のエネルギー状態は高くなる (Fig. 1-6(a))。ここで、 $e_g$  軌道の分裂  $\delta_1$  は、 $t_{2g}$  軌道の分裂  $\delta_2$  より大きく、また両方とも  $10Dq$  に比べて小さい。この変形はある程度進むと、他のエネルギー因子との関係によりそれ以上進まなくなる。

一方、Fig. 1-5(b)の様にZ軸上の配位子が中心金属に近づく様に歪む場合は、(Z-in) 上述のZ-outの場合と逆の分裂になる (Fig. 1-6(b))。軌道の縮退は、



$e_g$ あるいは、 $t_{2g}$ 準位が部分的に満たされているときにのみ起こる。 $e_g$ 準位に1つの電子があるときは、 $(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^0$ と $(d_{z^2})^0(d_{x^2-y^2})^1$ の2つの異なった配置があり3つの電子が存在する場合も同様に2つの異なった配置がある。すなわち $e_g^1$ あるいは $e_g^3$ の配置では $e_g$ 準位は、2重に縮退しているため変形して縮退を解かなければならない。従って、 $e_g$ 準位の関与する Jahn-Teller 変形を起こす可能性があるのは、Table 1-1に示す high-spin の  $d^4$  ( $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ) low-spin の  $d^7$  ( $Co^{2+}$ ) および、 $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) である。一方、 $t_{2g}$ 準位においても電子の数によって縮退が起こり、このため Jahn-Teller 変形を生じる。しかし、 $t_{2g}$  軌道は配位子の影響をあまり受けないのでこの効果は小さい。 $(t_{2g})^1$ 、 $(t_{2g})^2$ 、 $(t_{2g})^4$ 、 $(t_{2g})^5$ の配置では、 $t_{2g}$ 準位は3重に縮退しているので変形して縮退を解かなければならない。従って、 $t_{2g}$  準位の関与する Jahn-Teller 変形を起こす可能性のあるのは、 $d^1$  ( $Ti^{3+}$ )、 $d^2$  ( $V^{3+}$ )、low-spin の  $d^4$  ( $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ )、low-spin の  $d^5$  ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ )、high-spin の  $d^6$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ) high-spin の  $d^7$  ( $Co^{2+}$ ) (Table 1-1) である。 $\delta_1$ や $\delta_2$ の値は中心の金属イオンや配位子などによって変化する。 $e_g$ 準位に関係する変形は Z-o u t と Z-i n のどちらでもエネルギー的には同じであるが、 $t_{2g}$ 準位の場合は異なる。例えば  $d^1$ では安定化は Z-i n 変形の方が、Z-o u t 変形より2倍大きい。Table 1-1には安定な方を示してある。本研究でとりあつかう希土類マンガナイトの酸素八面体結晶場内のマンガニオンは3価( $d^4$ )または4価( $d^3$ )である。従って、定比に近い相は、 $Mn^{3+}$ の3d軌道の Jahn-Teller 効果によって歪み、酸素不定比性の増加にともなってこの歪がとれていくことが予想される。そして、これにより結晶が対称性のより高い相をとりやすくなることが期待される。



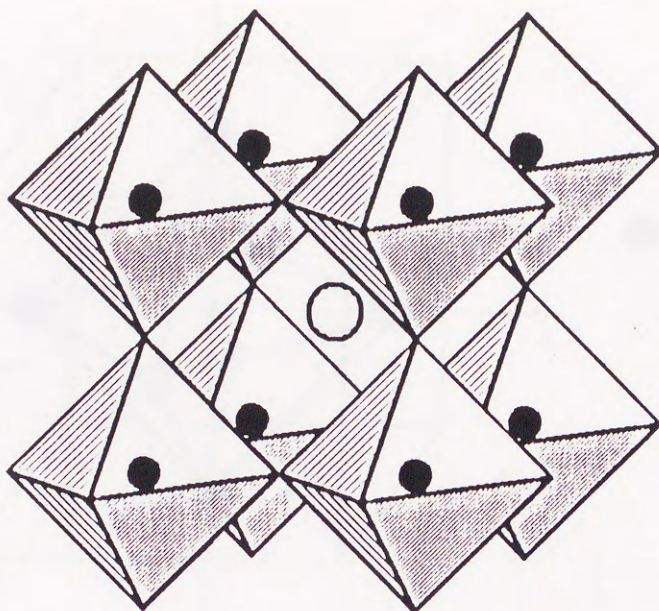


Fig. 1-1. Fundamental crystal structure of perovskite.

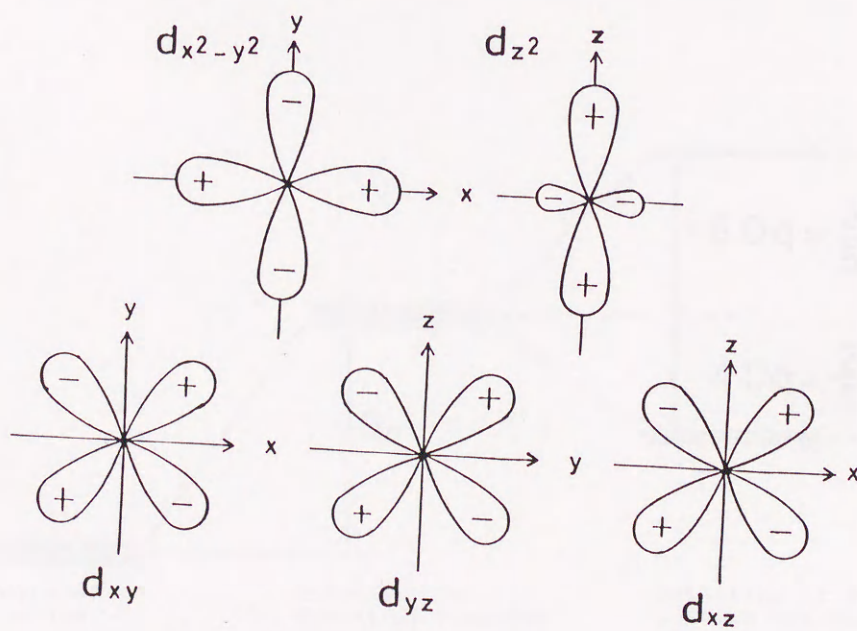


Fig. 1-2. Electron orbitals of 3d-state.



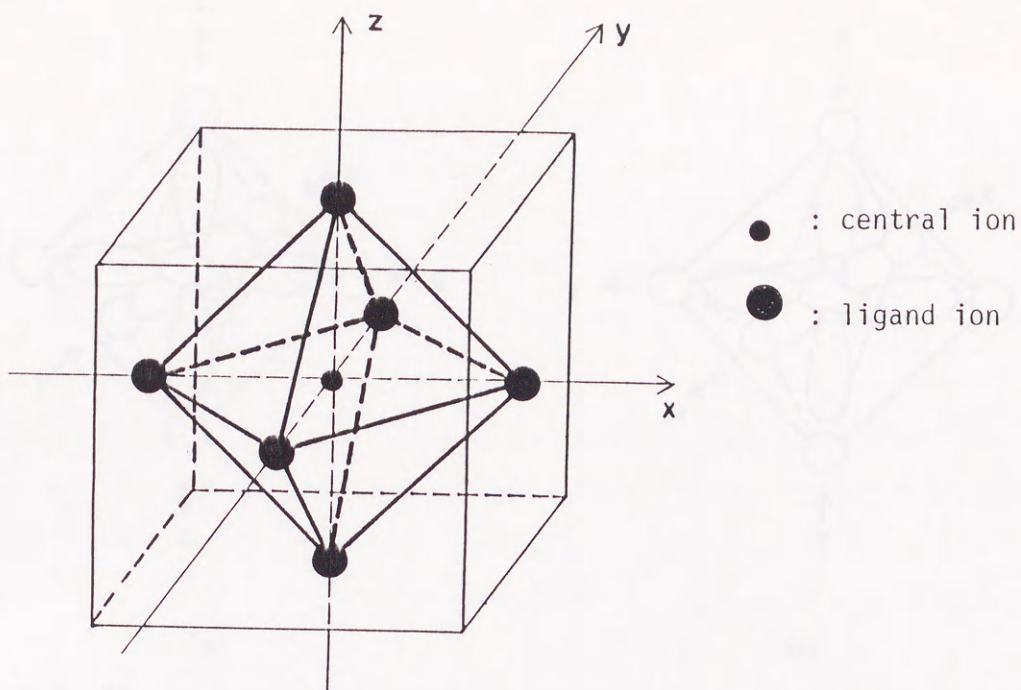


Fig. 1-3. The regular octahedral crystal field.

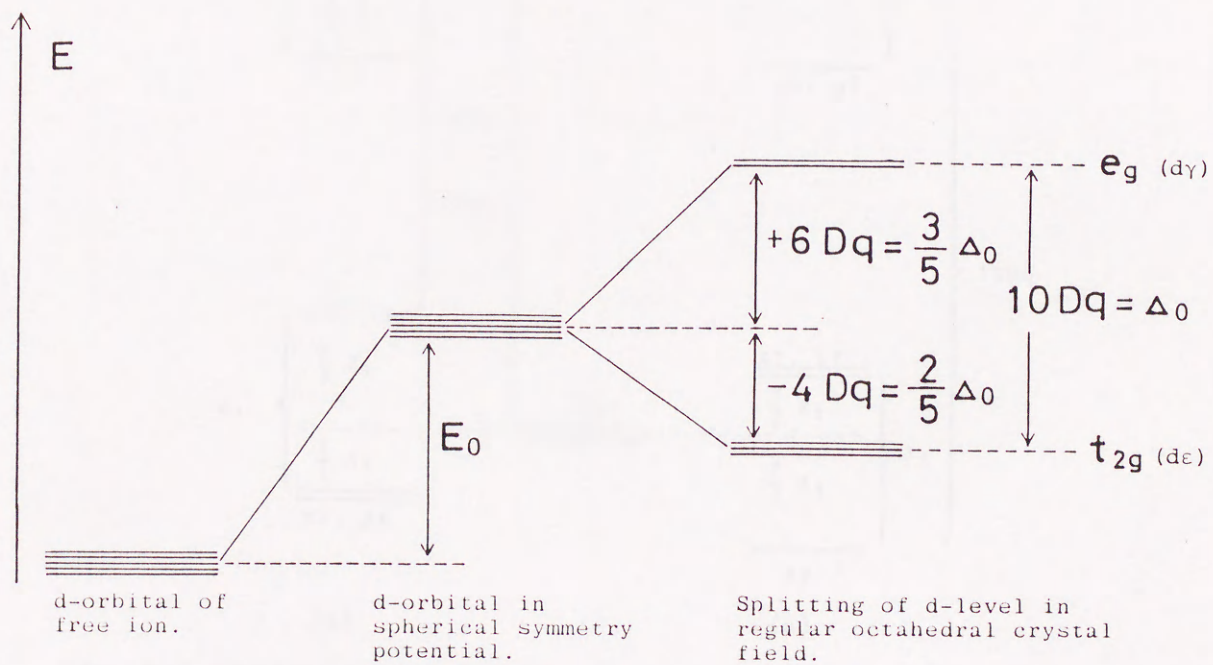


Fig. 1-4. Splitting of 3d-level in the regular octahedral crystal field.



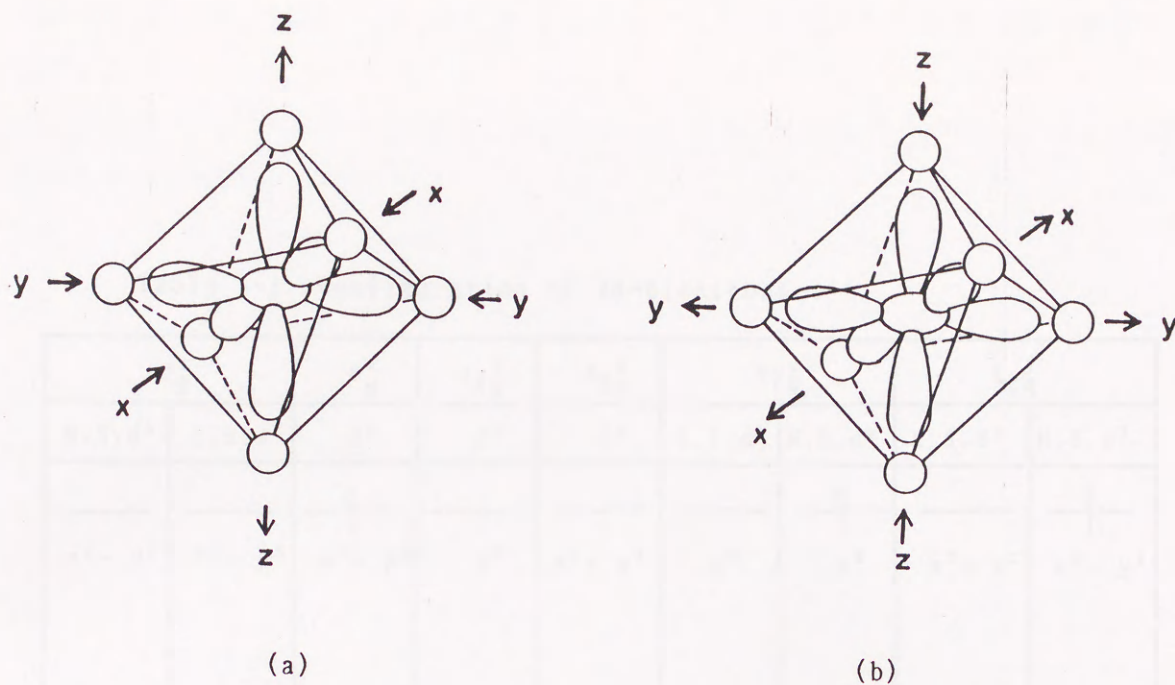


Fig. 1-5. The two strain style from the regular octahedral coordination.  
Z-out (a) and Z-in (b).

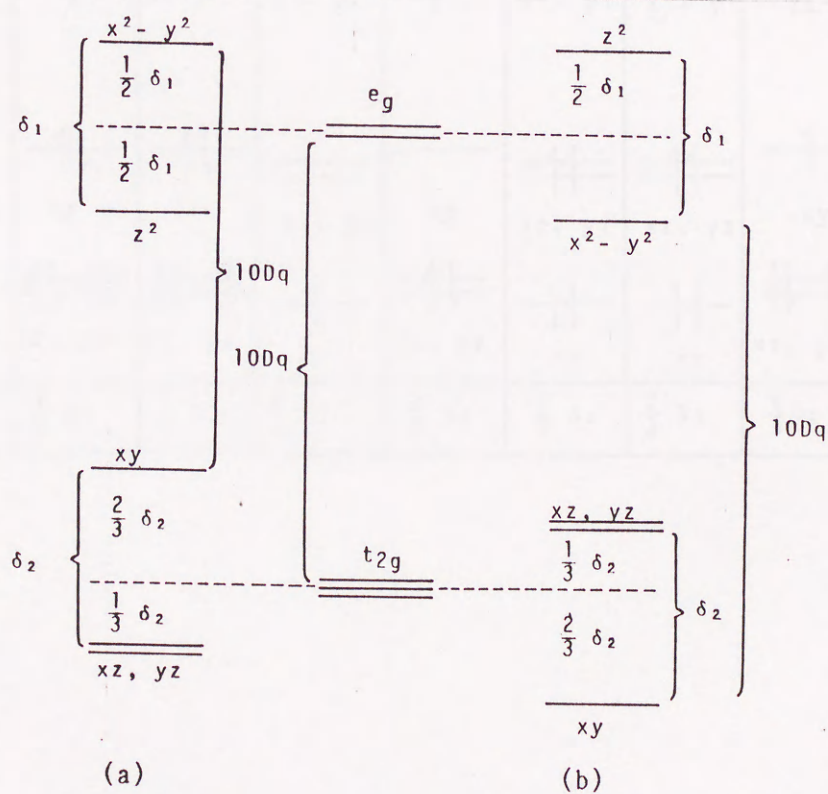


Fig. 1-6. The splitting diagram for  $e_g$  and  $t_{2g}$  terms by the Jahn-Teller effect. Z-out (a) and Z-in (b).



Table 1-1. Configuration of 3d-electrons.

$e_g^1$		$e_g^3$	$t_{2g}^1$	$t_{2g}^2$	$t_{2g}^4$		$t_{2g}^5$	
H.S.d <sup>4</sup>	L.S.d <sup>7</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	L.S.d <sup>4</sup>	H.S.d <sup>6</sup>	L.S.d <sup>5</sup>	H.S.d <sup>7</sup>
$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$
$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $x^2 - y^2$	$\overline{\quad}$ $zz^2$	$\overline{\quad}$ $z^2$
$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xy$
$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xy$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$	$\overline{\quad}$ $xz, yz$
$\frac{1}{2} \delta_1$	$\frac{1}{2} \delta_1$	$\frac{1}{2} \delta_1$	$\frac{2}{3} \delta_2$	$\frac{2}{3} \delta_2$	$\frac{2}{3} \delta_2$	$\frac{2}{3} \delta_2$	$\frac{2}{3} \delta_2$	$\frac{2}{3} \delta_2$



#### 1-4 磁化率の定義

磁化率は、巨視的で、古典的な物理量であり、磁性研究の最も基本的で重要な手段である。

物質を磁場 $H$ の中に置くと物質には磁化 $M$ が生じる。物質の磁束密度 $B$ はSI単位系で示すと次式のようにになる。

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1-1)$$

ここで $\mu_0$ は、真空の透磁率で $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ である。磁束密度 $B$ は磁場 $H$ との間に、 $B = \mu H$ の関係があるから(1-1)式の両辺を $H$ で割ると、次式のようになる。

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi_v) \quad (1-2)$$

$\mu$ は単位体積当りの透磁率、 $\chi_v$ は単位体積当りの磁化率である。すなわち磁化率 $\chi_v$ は、

$$\chi_v H = \left( \frac{\mu}{\mu_0} - 1 \right) H \quad (1-3)$$

で定義される。

定義からも分かるように透磁率も磁化率もテンソル量であるが、特別の場合以外は、スカラーとして扱うことができる。上式より、磁化率を求めるには、単位体積当りの磁化 $M$ を測定する必要がある。物質の体積より質量を測定するほうが簡単なので、単位質量当りの量のほうが便利である。よって、

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} \quad (1-4)$$

を定義する。

ここで、 $\rho$ は物質の密度であり、 $\chi_m$ 及び $\chi_v$ はそれぞれ、質量磁化率、体積磁化率である。また、質量磁化率 $\chi_m$ に分子量 $M$ をかけたものがモル磁化率である。モル磁化率は、cgs単位系で $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ の単位で表わされる。磁化率に関する議



論はほとんどの場合、cgs単位系で行われているので<sup>3.5)-3.7)</sup>本研究でも cgs単位系を使用する。

磁界により磁気モーメントを生じる物質を磁性体という。磁性体の磁性の担い手は、原子核をとりまく電子である。例として、3d遷移金属の3d電子、希土類元素の4f電子がある。

反磁性や常磁性のような弱磁性は磁界によってわずかしき磁化しない場合をいい、磁化の強さIは磁界Hに比例し、次式で表わされる。

$$I = \chi \cdot H \quad (1-5)$$

一般に反磁性物質の磁化率は、磁場と温度に無関係で $10^{-6} \text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度の負の値である。そしてラーモア歳差運動によりIがHと逆向きに生じる。よって、反磁性物質を不均一磁場中に置くと物質には低磁場側に動こうとする力が働く。一方、常磁性物質の磁化率は極低温や強磁場以外は磁場に無関係であり、温度に依存する。大抵の常磁性体は、 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度の大きさの磁化率を持つ。常磁性体の磁化率は、温度との間に次の関係がある。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1-6)$$

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C} \quad (1-6)'$$

これを、キュリー・ワイスの法則という。ここで、 $\chi$ はモル磁化率、Cはキュリー定数、Tは絶対温度、 $\theta$ はワイス温度、漸近キュリー点または常磁性キュリー点と呼ばれている。そして、キュリー定数は次式で与えられる。

$$C = \frac{N \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3 k} \quad (1-7)$$

$$\text{但し、} \mu_{\text{eff}} = n_{\text{eff}} \cdot \mu_B$$

ここで、 $\mu_{\text{eff}}$ は、有効磁気モーメント[B.M.]、 $n_{\text{eff}}$ はボーア磁子数、 $\mu_B$ は、ボーア磁子 $9.275 \times 10^{-21} [\text{erg} \cdot \text{gauss}^{-1}]$ 、Nはアボガドロ数 $6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$ 、kはボルツマン定数 $1.381 \times 10^{-16} [\text{erg} \cdot \text{K}^{-1}]$ である。式(1-7)を変形すると有効磁



気モーメントは次式で与えられる。

$$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = \left( \frac{3k}{N \cdot \mu_B^2} \right)^{1/2} \cdot C^{1/2} \quad (1-8)$$

(1-8) 式に各定数を代入すると、

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \cdot \mu_B \cdot C^{1/2} \quad (1-9)$$

となる。(1-6)'式から分かるように、各温度での磁化率を測定し磁化率の逆数を温度に対してプロットすればその直線の勾配からキュリー定数が求められる。そして求められたキュリー定数を(1-9)式に代入すれば有効磁気モーメントが求められる。この有効磁気モーメントを理論値と比較することにより結晶中の磁性原子のスピン状態が推測できる。

有効磁気モーメントの理論値は次のようにして求める。希土類マンガナイトの場合、磁性イオンは3d電子を持つマンガンイオン及び4f電子を持つ希土類イオンである。この各々の磁性イオンの  $\mu_{\text{eff}}$  を計算し次式に従ってその理論値、 $\mu_{\text{eff}}(\text{calc.})$ を求める。

$$\mu_{\text{eff}}(\text{calc.}) = \left\{ \sum_i n_i (\mu_{\text{eff}, i})^2 \right\}^{1/2} \quad (1-10)$$

ここで、 $n_i$  は1分子中に含まれる  $i$  イオンの数、 $\mu_{\text{eff}, i}$  は、 $i$  イオンの有効磁気モーメントである。

希土類イオンの有効磁気モーメントは次式で表される<sup>38)</sup>。

$$\mu_{\text{eff}} = g \{ J(J+1) \}^{1/2} \cdot \mu_B \quad (1-11)$$

ここで、 $g$  は分光学的分裂因子と呼ばれ希土類イオンの  $g$  値はLandeの式で与えられる<sup>39)</sup>。

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1-12)$$

ここで、 $S$  は全スピン、 $L$  は全軌道角運動量、 $J$  は全角運動量である。 $J$  の値は電子殻が半分未満しか充されていないとき ( $\text{Ce}^{3+} \sim \text{Eu}^{3+}$ ) は



$$J = |L - S|$$

半分よりも充されたとき ( $Tb^{3+} \sim Lu^{3+}$ ) は

$$J = |L + S|$$

また、ちょうど半分充されたとき ( $Gd^{3+}$ ) は

$$J = S$$

となる。

以上のようにして求めた希土類イオンの有効磁気モーメントをTable 1-2<sup>34)</sup>に示す。

Table 1-2. Effective magnetic moments  $\mu_{eff}$  of rare earth elements.

Element	No. of f-electrons	$\mu_{eff} / \mu_B$
$La^{3+}$	$4f^0$	0
$Ce^{3+}$	$4f^1$	2.54
$Nd^{3+}$	$4f^3$	3.62
$Pm^{3+}$	$4f^4$	2.68
$Sm^{3+}$	$4f^5$	0.84 (1.55)
$Eu^{3+}$	$4f^6$	0 (3.55)
$Gd^{3+}$	$4f^7$	7.94
$Tb^{3+}$	$4f^8$	9.72
$Dy^{3+}$	$4f^9$	10.6
$Ho^{3+}$	$4f^{10}$	10.6
$Er^{3+}$	$4f^{11}$	9.58
$Tm^{3+}$	$4f^{12}$	7.56
$Yb^{3+}$	$4f^{13}$	4.54
$Lu^{3+}$	$4f^{14}$	0



ここで、希土類が $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ の場合はスピン軌道カップリング定数が小さいため有効磁気モーメントの計算に、温度に依存しない常磁性を考慮しなければならない<sup>34), 40)-42)</sup>。よって $\text{Sm}^{3+}$ と $\text{Eu}^{3+}$ の $\mu_{\text{eff}}$ は、温度に依存しない常磁性を考慮した表中の括弧の中の値を用いる。

一方、マンガンイオンのd電子の有効磁気モーメントは次式で与えられる<sup>34)</sup>。

$$\mu_{\text{eff}} = \{ 4S(S+1) + L(L+1) \}^{1/2} \cdot \mu_B \quad (1-13)$$

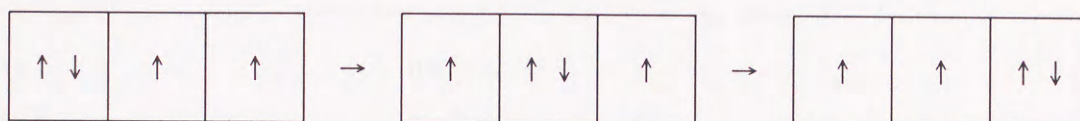
八面体配位子場中にこのイオンが置かれると軌道角運動量Lが消失される場合がある。

電子の軌道モーメントは、電子が核を通る軸のまわりで自由に運動できることに由来している。すなわち電子を記述する軌道関数が、座標回転により、他の軌道関数に等価的に移行することを意味している。Fig. 1-1において、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道をz軸のまわりに $45^\circ$ 回転させると $d_{xy}$ 軌道に移行する。また $d_{xz}$ 軌道は、z軸のまわりに $90^\circ$ 回転させると $d_{yz}$ 軌道に移行する。しかし、結晶場内ではd状態は分裂しているので、 $d_{x^2-y^2}$ と $d_{xy}$ は同じ縮退状態には属さない。その結果、 $d_{x^2-y^2}$ と $d_{xy}$ 間の交換は不可能となる。すなわち、自由イオンの状態では、軌道角運動量に関してこの交換が可能であったが結晶場分裂によってこの交換が不可能となる。さらに $d_{z^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ も異なった形をしているのでこれらの軌道関数も交換不可能であるので、軌道 $d_{z^2}$ と $d_{x^2-y^2}$ を包含している $d_{\gamma}$ 状態の電子は軌道磁気モーメントに寄与しない（非磁気的二重項）。従って $O_h$ 対称の結晶場では、 $d_{\epsilon}$ 状態だけが軌道磁気モーメントに寄与することになる。しかし、一つの $d_{\epsilon}$ 軌道が、同じ状態の他の軌道に移行するための条件は、後者の軌道が前者の軌道のスピンと同じ電子で占有されていないことである。それゆえ $d^5$ と $d^{10}$ の両状態は、自由イオンの状態においても有効磁気モーメントへの軌道の寄与はなく、 $L = 0$ の分光学的基底状態（S状態）になる。しかし結晶場においては、もし $d_{\epsilon}$ 状態が完全に占有されているような場合には、他の $d^0$ 配置においても軌道モーメントの完全な消失が起こる。しかしここで、高スピン錯体と低スピン錯体を区別しておかなければならない。 $d_{\epsilon}^3$ と $d_{\epsilon}^6$ 配置では、





のように各軌が、同じスピン配向の電子で既に満たされているので、軌道モーメントは存在しない。これに対して、 $d\epsilon^1$ 、 $d\epsilon^2$ 、 $d\epsilon^4$ および  $d\epsilon^5$ の配置では軌道モーメントの寄与が存在する。このことを軌目模型で示すと例えば  $d\epsilon^4$ では、



のような交換を通じて軌道モーメントへの寄与が明瞭に示される。 $d^{3+r}$  配置 ( $r$ は整数) は、 $O_h$ 対称の結晶場では、スピン対エネルギー $P$ と分裂の大きさ $\Delta_o$ との関係が、 $P > \Delta_o$ あるいは、 $P < \Delta_o$ に応じて異なった  $d\epsilon^s d\epsilon^t$  ( $s+t=3+r$ ) 対称に属することができる<sup>34)</sup>。例えば、 $d^4$ 電子配置では、高スピン配置としては、 $d\epsilon^3 d\epsilon^1$ となり、低スピン配置では、 $d\epsilon^4$ となる。前者では、軌道モーメントは期待できないが後者では軌道モーメントが生じる。また  $d^6$ 状態ではこれとは逆に高スピン状態で  $d\epsilon^4 d\epsilon^2$ は、軌道モーメントを有し、低スピン状態では、すなわち  $d\epsilon^6$ では寄与は存在しない。

一方、 $T_d$ 対称の四面体結晶場に対しても同様の議論が成立するが、四面体結晶場での結晶場分裂は、中心イオンと配位の距離、電荷が等しい場合の八面体結晶場での分裂と比較すると小さいので四面体型では、低スピン錯体は存在しない。

高スピンおよび低スピン型の八面体ならびに四面体  $d$  イオン錯体に関して磁気モーメントへの軌道の寄与の有無をTable 1-3に示す。この表から、明らかなように軌道モーメントの磁気モーメントへの寄与は、 $O_h$ の高スピン錯体と $T_d$ の高スピン錯体とでは逆になる。



Table 1-3. The orbital contribution ( $\mu_L$ ) to the magnetic moment, due to the crystal field<sup>3,4)</sup>.

High-spin ( $P > \Delta_o$ )				Low-spin ( $P < \Delta_o$ )			
$O_h$		$T_d$		$O_h$		$T_d$	
$d^n$	$\mu_L \neq 0$ $\mu_L = 0$	$\mu_L \neq 0$ $\mu_L = 0$		$\mu_L \neq 0$ $\mu_L = 0$	$\mu_L \neq 0$ $\mu_L = 0$	$\mu_L \neq 0$ $\mu_L = 0$	
$d^1$	$d\varepsilon^1$		$d\gamma^1$				
$d^2$	$d\varepsilon^2$		$d\gamma^2$				
$d^3$	$d\varepsilon^3$	$d\gamma^2 d\varepsilon^1$				$d\gamma^3$	
$d^4$	$d\varepsilon^3 d\gamma^1$	$d\gamma^2 d\varepsilon^2$		$d\varepsilon^4$		$d\gamma^4$	
$d^5$	$d\varepsilon^3 d\gamma^2$		$d\gamma^2 d\varepsilon^3$	$d\varepsilon^5$		$d\gamma^4 d\varepsilon^1$	
$d^6$	$d\varepsilon^4 d\gamma^2$		$d\gamma^3 d\varepsilon^3$	$d\varepsilon^6$	$d\gamma^4 d\varepsilon^2$		
$d^7$	$d\varepsilon^5 d\gamma^2$		$d\gamma^4 d\varepsilon^3$	$d\varepsilon^6 d\gamma^1$			
$d^8$	$d\varepsilon^6 d\gamma^2$	$d\gamma^4 d\varepsilon^4$					
$d^9$	$d\varepsilon^6 d\gamma^3$	$d\gamma^4 d\varepsilon^5$					

本研究で問題としているのは、八面体結晶場内の3価 ( $d^4$ ) および4価 ( $d^3$ ) のマンガニオンであり、高スピン状態であれば、軌道モーメントの磁気モーメントへの寄与は消失し、有効磁気モーメントは式(1-14)より算出される spin-onlyの値を取り、低スピン状態では3価のマンガニオン ( $d\varepsilon^4$ ) による軌道の磁気モーメントへの寄与が生じる。

$$\mu_{eff} = 2 \cdot \{ S(S+1) \}^{1/2} \cdot \mu_B \quad (1-14)$$

Table 1-4<sup>3,4)</sup> に八面体配位子場中に置かれた d 電子をもつイオンの有効磁気モーメントを示す。



Table 1-4. Effective magnetic moments  $\mu_{eff}$  of 3d-ions in regular octahedral crystal field.

Elements	No. of d-electrons and configurations	$\mu_{eff} / \mu_B$
$Mn^{2+}$	$3d^5$ (low)	3.00
	$3d^5$ (high)	5.92
$Mn^{3+}$	$3d^4$ (low)	4.47
	$3d^4$ (high)	4.90
$Mn^{4+}$	$3d^3$	3.87
$Ni^{2+}$	$3d^8$	2.83
$Ni^{3+}$	$3d^7$ (low)	1.73
	$3d^7$ (high)	5.20
$Ti^{2+}$	$3d^2$	4.47
$Ti^{3+}$	$3d^1$	3.00
$Fe^{2+}$	$3d^6$ (high)	5.48
$Fe^{3+}$	$3d^5$ (low)	3.00
	$3d^5$ (high)	5.92
$Cu^{2+}$	$3d^9$	1.73
$Cu^{3+}$	$3d^8$	2.83



有効磁気モーメントの算出法をBaEu<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を例にとるとこの系では、磁性イオンは、Eu<sup>3+</sup>と Mn<sup>3+</sup>( high spin )であるので(1-10)式に  $\mu_{\text{eff, Eu}^{3+}} = 3.55 \text{ B.M.}$ 、 $\mu_{\text{eff, Mn}^{3+}} = 4.90 \text{ B.M.}$ を代入すると

$$\begin{aligned}\mu_{\text{eff}} &= \{ 2 \cdot (\mu_{\text{eff, Eu}^{3+}})^2 + 2 \cdot (\mu_{\text{eff, Mn}^{3+}})^2 \}^{1/2} \\ &= \{ 2 \cdot 3.55^2 + 2 \cdot 4.90^2 \}^{1/2} \\ &= 8.56 \text{ B.M.}\end{aligned}$$

となり、理論値が得られる。



## 第2章 試料調整、実験装置 および実験方法

### 2-1 試料調整

#### 2-1-1 $\text{LaMnO}_3$ 試料の合成

$\text{LaMnO}_3$ の合成はFig. 2-1に示したフローチャートに従って行った。出発物質は、いずれも純度99.99% (レア・メタル社製) の $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を用いた。そして各出発物質を定比に調整するための前処理として $\text{La}_2\text{O}_3$ は、Ar雰囲気中1273Kで24時間加熱、また $\text{Mn}_2\text{O}_3$ は、空气中1073Kで3日間加熱し、室温まで急冷させた。そしてこれらの前処理後、ただちに秤量を行った。その後、等モル比の $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ をメノウ乳鉢で混合し、この混合物を約200mgずつに分け、油圧プレスで直径7mmのペレット状に加圧成形した。これらのものをシリコニット炉を使用しAr雰囲気中、1523Kで2日間反応させ合成した。

このようにして得られた $\text{LaMnO}_3$ 相は、粉末X線回折により単一相であることを確認してから酸素不定比量の調製を行った。

#### 2-1-2 $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb)試料の合成

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 試料の合成は、Fig. 2-2に示しフローチャートに従って行った。この系でも出発物質は、いずれも純度99.99%の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を用いた。 $\text{BaCO}_3$ は、673K、1日間 $\text{CO}_2$ ガス雰囲気中で前処理した。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ の前処理については希土類がTbの場合を除いては、前述の $\text{LaMnO}_3$ の合成で用いた前処理と同様である。Tb系の場合は、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ を $\text{H}_2$ 雰囲気中、1273Kで24時間還元した後、粉末X線回折によって $\text{Tb}_2\text{O}_3$ の単一相になっていることを確認の後使用した。各出発物質を秤量して等モル比に混合加圧成形した。これを精製Ar雰囲気中、1523Kで1日間加熱して $\text{BaCO}_3$ 中の $\text{CO}_2$ ガスを追い出し、引続き同雰囲気中、1623Kで2日間十分平衡にさせ定比に近い組成のものを合成した。そして単一相であることを粉末X線回折法により確認後、酸素不定比量の調製を行った。

#### 2-1-3 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ 試料の合成

$\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ 試料の合成は、Fig. 2-3に示したフローチャートに従って行った。この系に関しても出発物質はいずれも純度99.99%の $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を使用し、 $\text{CaCO}_3$ を573K、1日間 $\text{CO}_2$ ガス雰囲気中で前処理した以外、希土類、およびマンガンのセスキオキサイドに関しては上述の前処理で行った。そしてこれら所定



の前処理を行ったものを所定モル比に秤量し混合加圧成型し加圧成型しペレットを作った。このペレットをエレマ電気炉によって、1573Kで1日間空气中で反応合成させた。

これらの生成物が単一相であることを粉末X線回折法にて確認した後、試料の酸素不定比量の調整を行った。

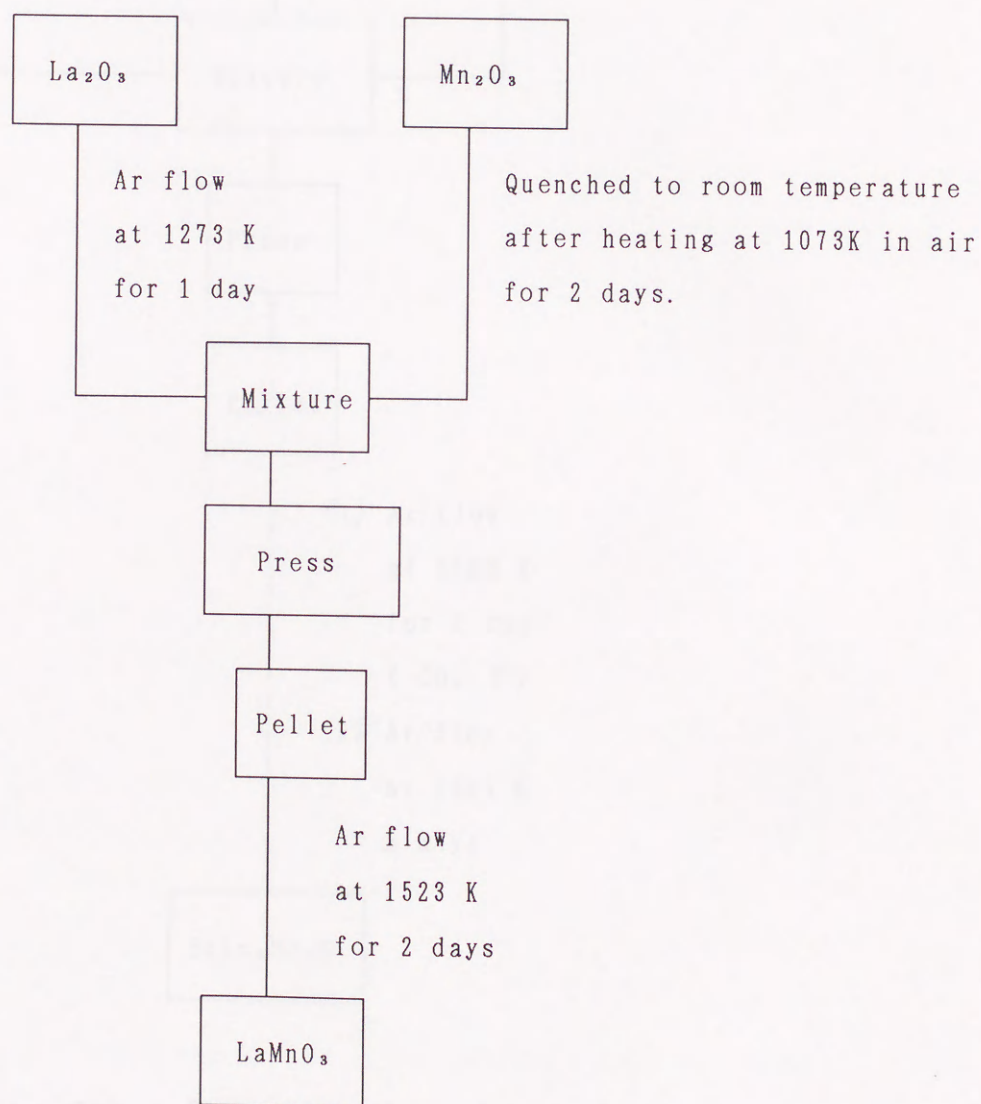


Fig. 2-1. Flow chart of synthesis of  $\text{LaMnO}_3$ .



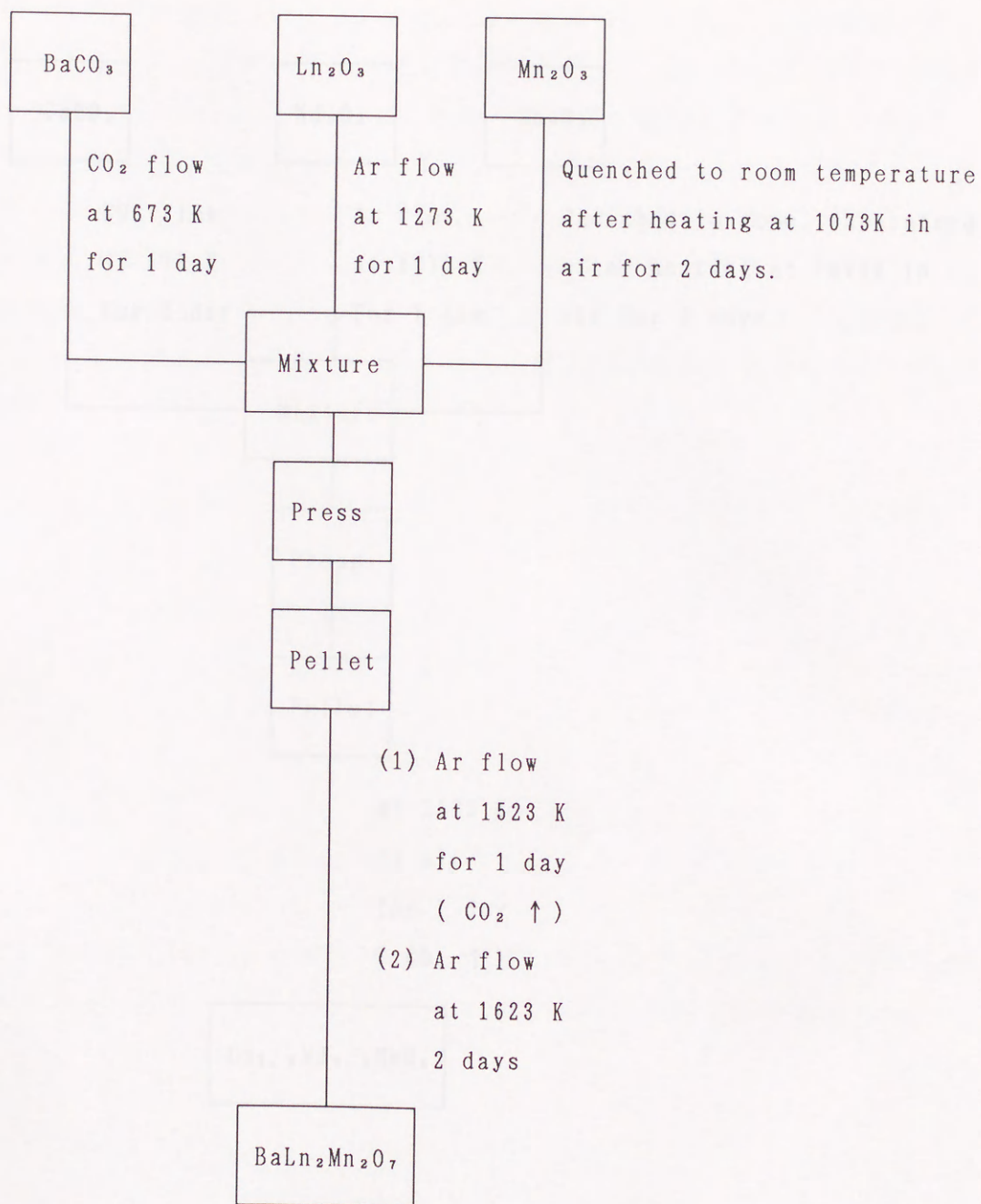


Fig. 2-2. Flow chart of synthesis of  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



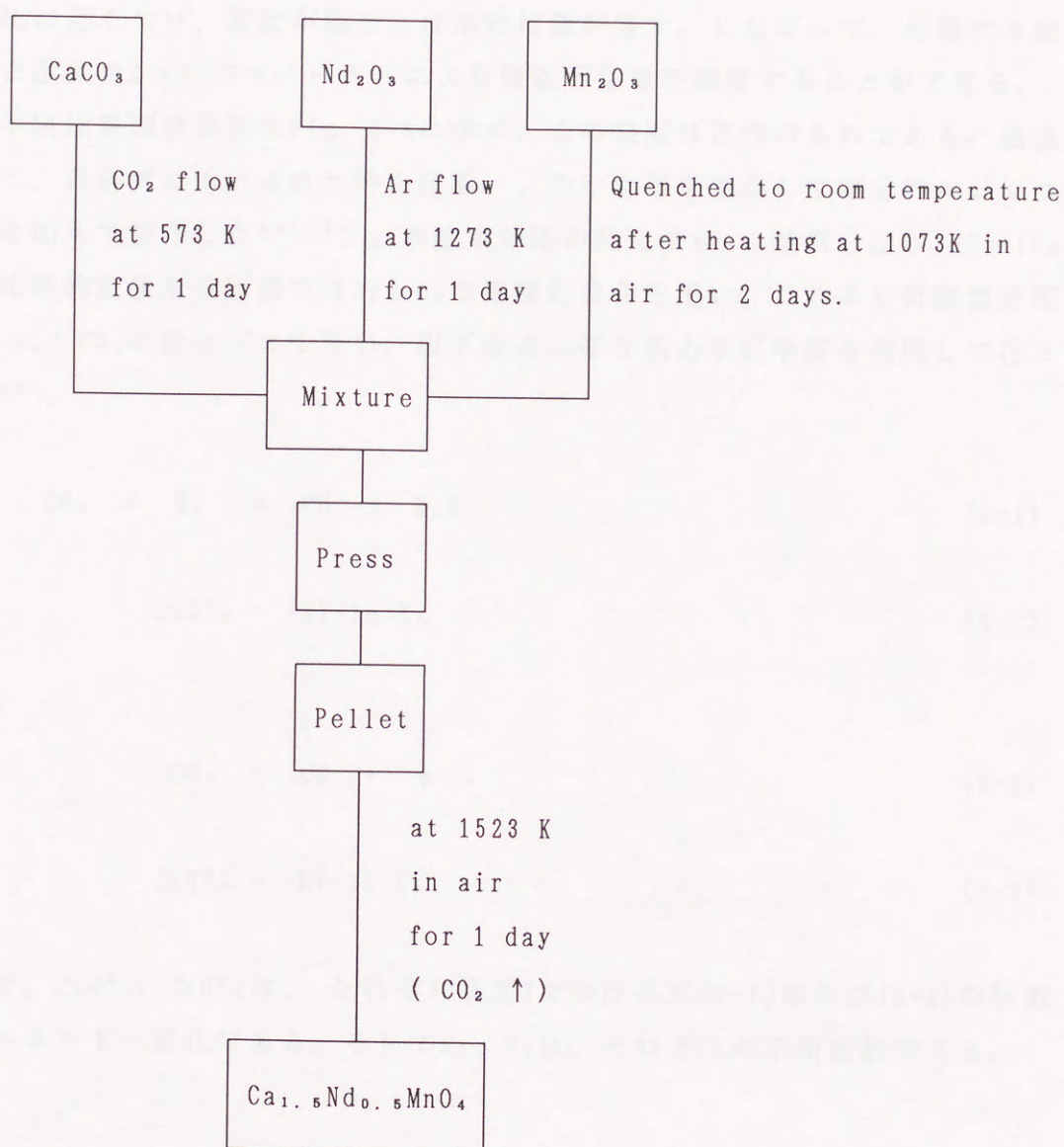


Fig. 2-3 Flow chart of synthesis of  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$ .



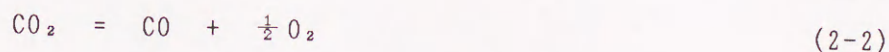
## 2-2 酸素不定比量の調整

希土類マンガナイトの有する酸素不定比量は、処理する酸素分圧と温度により決定される。すなわち低酸素分圧下で処理すれば定比に近くなり、高酸素分圧下で処理すれば不定比量が増加する。また、同一酸素分圧下では、処理温度が高ければ定比に近くなり、温度が低ければ不定比量が増す。したがって、処理する酸素分圧と温度の2つのパラメーターにより酸素不定量を調整することができる。

酸素不定比量調整装置をFig. 2-4に示す。この装置は自作のものである。過去において、各研究に用いられた時の経験、ノウハウ等を生かして部分的にいくつか改良を加えて製作した<sup>43)~44)</sup>。各酸素分圧の発生法は、酸素分圧が $10^5 \sim 1$ Pa程度の比較的高酸素分圧側ではArと $O_2$ の機械的混合を用い、これより低酸素分圧側では $H_2$ と $CO_2$ の混合ガスを用い、以下の式に従う熱力学的平衡を利用して行った<sup>53), 55)</sup>。



$$\Delta G^0_1 = -RT \cdot \ln K_1 \quad (2-1)'$$



$$\Delta G^0_2 = -RT \cdot \ln K_2 \quad (2-2)'$$

ここで、 $\Delta G^0_1$ 、 $\Delta G^0_2$ は、それぞれ温度Tでの反応式(2-1)および(2-2)の反応の自由エネルギー変化である。そして $K_1$ 、 $K_2$ は、それぞれの平衡定数である。

$$a = \frac{P_{CO_2}(\text{initial})}{P_{H_2}(\text{initial})} \quad (2-3)$$

とし、 $P_{CO}/P_{H_2O} = 1$ と仮定すると(2-1)より

$$a = \frac{1 + P_{CO_2}/P_{CO}}{1 + P_{H_2}/P_{H_2O}} \quad (2-4)$$



$$K_1 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (2-5)$$

(2-5) より

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{1 \cdot P_{CO}}{K_1 \cdot P_{CO_2}} \quad (2-6)$$

$$b = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad \text{とする。} \quad (2-7)$$

(2-4)、(2-6)、(2-7) より

$$b^2 + (1 - a) \cdot b - a/K_1 = 0 \quad (2-8)$$

$$b = \frac{(a - 1) + \{(1 - a)^2 + 4a/K_1\}^{1/2}}{2} \quad (2-9)$$

$$K_2 = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \cdot P_{O_2}^{1/2} = (1/b) \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (2-10)$$

(2-9) と (2-10) より

$$\log P_{O_2} = 2 [\log K_2 - \log 2 + \log \{(a - 1) + \sqrt{(1-a)^2 + 4a/K_1}\}] \quad (2-11)$$



(2-11)式から分かるようにこの方法においては所定の酸素分圧は、 $H_2$ と $CO_2$ の混合比 $a$ と(2-1)式と(2-2)式の平衡定数  $K_1$ 、 $K_2$ より求めることができる。ここで、この各平衡定数は、JANAFの熱力学的データの生成自由エネルギーの値より<sup>5,6)</sup>、(2-1)式と(2-2)式の自由エネルギーを算出しこの値より求めた。1273、1373および1473Kにおけるそれぞれの平衡定数を計算した結果をTable 2-1にまた、初期混合比 $a$ と酸素分圧  $\log (Po_2/atm)$ の関係の計算値をFig. 2-5に示す。

Table 2-1. Calculated values of equilibrium constants.

Temperature (K)	$\Delta G^{\circ}_1$ (kcal) (kJ)	$\Delta G^{\circ}_2$ (kcal) (kJ)	$K_1$	$K_2$
1273	-1.255 -5.250	41.134 172.105	1.642	$8.67 \times 10^{-8}$
1373	-1.950 -8.158	39.081 163.515	2.044	$6.01 \times 10^{-7}$
1473	-2.628 -10.995	37.040 154.975	2.454	$3.19 \times 10^{-6}$

本装置では、(2-3)式の初期混合比 ( $P_{CO_2}(\text{initial})/P_{H_2}(\text{initial})$ ) を1200/1～1/2500 の範囲での調整が可能であり、通常1273Kで実験を行っているのをこれを酸素分圧に換算すると  $\log (Po_2/atm) = -8.0 \sim -21.4$ となる。また、1473Kでは、 $\log (Po_2/atm) = -4.8 \sim -18.6$ となる。一方、市販のArには、通常1～10ppmの $O_2$ が不純物として含まれているためAr雰囲気で行った場合の酸素分圧は、 $\log (Po_2/atm) = -5 \sim -6$ となり本研究での平衡温度1273Kでは、上述の2種類の酸素分圧調整法で調整できない領域 ( $-8.0 \leq \log (Po_2/atm) \leq -6.0$ ) が存在する。そして、4章、5章で述べる $BaLn_2Mn_2O_7$ および $Ca_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$ の試料では、高



温でCO<sub>2</sub>と反応して分解してしまうため、Ar-O<sub>2</sub>混合系しか使用できず、この方法で調整できる酸素分圧よりさらに低い酸素分圧を発生させる方法として、加熱Ti-spongeによるAr中の不純物O<sub>2</sub>の除去を行うようにしたが、この場合酸素分圧のコントロールが困難であり酸素分圧が低くなりすぎて試料が分解してしまうことなどもあり、この酸素分圧調整の空白の領域が本研究のネックとなった。しかしながら現在他の分圧調整法がないので、BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>およびCa<sub>1-x</sub>Nd<sub>0.5</sub>MnO<sub>4</sub>系に関しては、このAr中のO<sub>2</sub>をTi-spongeで、除去した精製Ar雰囲気中で、処理した試料を定比の組成になっていると仮定した。

一方、発生酸素分圧が実際に設定した値になっているかということと、実験は長期間にわたり試料を平衡させるのでこの間の安定性について確認するために酸化コバルトをモニターとしてその電気伝導度を測定した<sup>44), 57)</sup>。この原理は、酸化コバルトが以下に示すように1価にイオン化した金属空孔型の欠陥構造式に従って電気伝導度が酸素分圧の1/4乗に比例するP型半導体であることを利用している。

Co<sub>1-x</sub>O : Metal-deficient model

$$1/2O_2(g) = V_M^x + O. \quad (2-12)$$

$$V_M^x = V_M' + h \quad (2-13)$$

(2-12)より

$$[V_M^x] = K_1 P_{O_2}^{1/2} \quad (2-14)$$

(2-13)より

$$[V_M'] P = K_2 [V_M^x] \quad (2-15)$$

電気的中性条件から

$$[V_M'] = P \quad (2-16)$$



(2-14)、(2-15)、(2-16)より

$$P^2 = K_1 K_2 P_{O_2}^{1/2} \quad (2-17)$$

$$\therefore P = (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (2-18)$$

$$\sigma \propto P \quad (2-19)$$

$$\log \sigma \propto (1/4) \log P_{O_2} \quad (2-20)$$

Fig. 2-6に酸化コバルトの電気伝導度の酸素分圧依存性を対数プロットした結果を示す。1273Kにおいて、酸素分圧が $10^{-3} \sim 10^{-9}$  atmの領域では、直線性は良く、その勾配は1/4となった。

ここでは、 $\text{LaMnO}_3$ を例にとり不定比量 $x$ を  $\text{LaMnO}_{3+x}$ として表わした場合の酸素不定比性を有する試料の調整法について説明する。

先ず、1273 Kで酸素分圧を変化させながら試料の重量変化を追って行くと、Fig. 2-7に示す結果が得られる。 $\log(P_{O_2}/\text{atm}) = -15$ 程度でこの試料は $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{MnO}$ に分解する。この分解後の化合物の組成はきわめて定比に近いものなので<sup>5,8)</sup>、分解時の酸素不定比量は $x = -0.5$ となり、これを基準点としてその重量変化率から各酸素分圧における不定比量 $x$ を求める。このようにして酸素分圧と酸素不定量の関係の詳しいグラフ (Fig. 2-8) が得られる。

酸素分圧発生装置に付随したクエンチ炉 (Fig. 2-9) 内にて所定の酸素分圧下、1273Kで試料を十分に平衡に保ち氷点まで急冷して実験を行った。



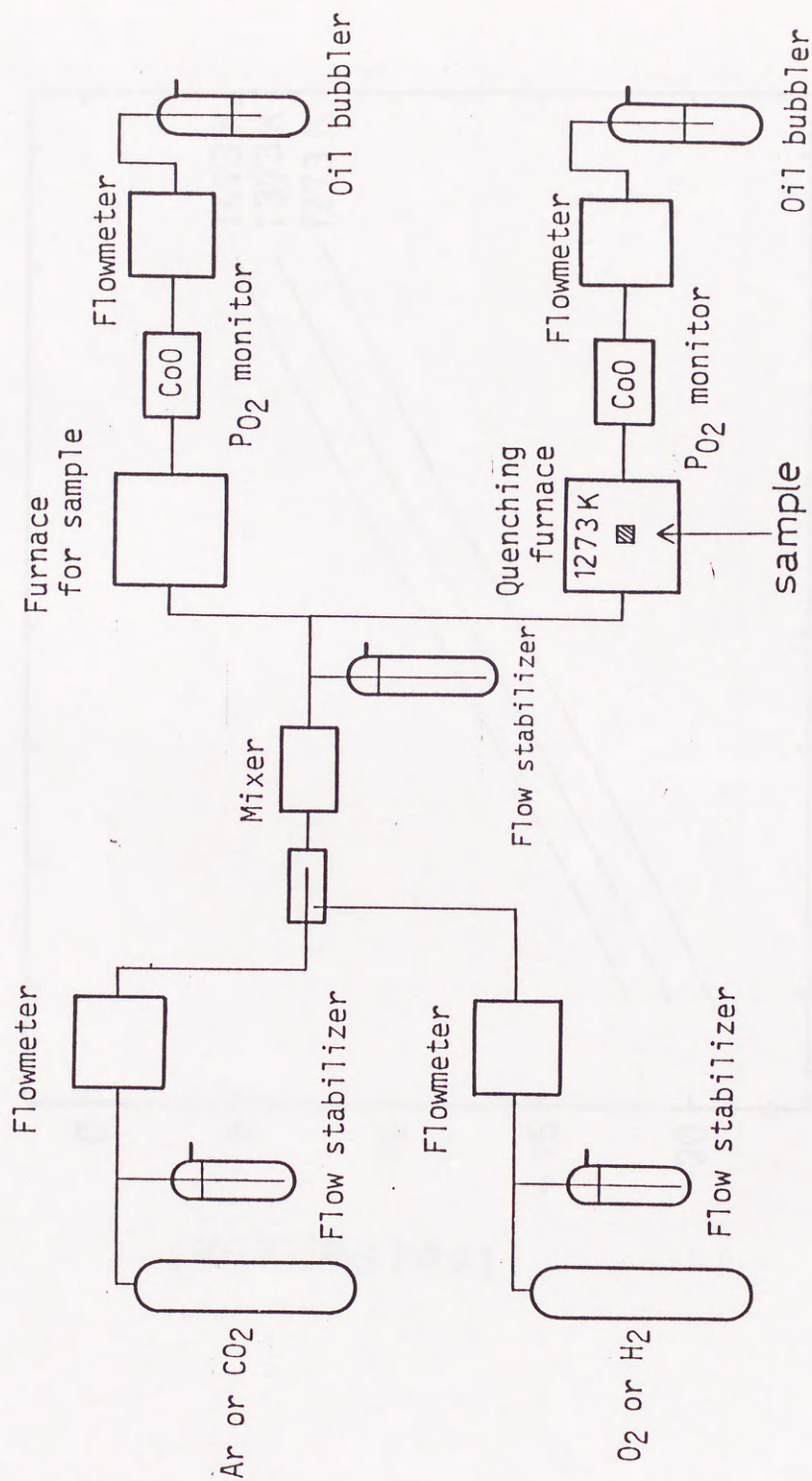


Fig. 2-4. Apparatus of regulation of oxygen partial pressure.



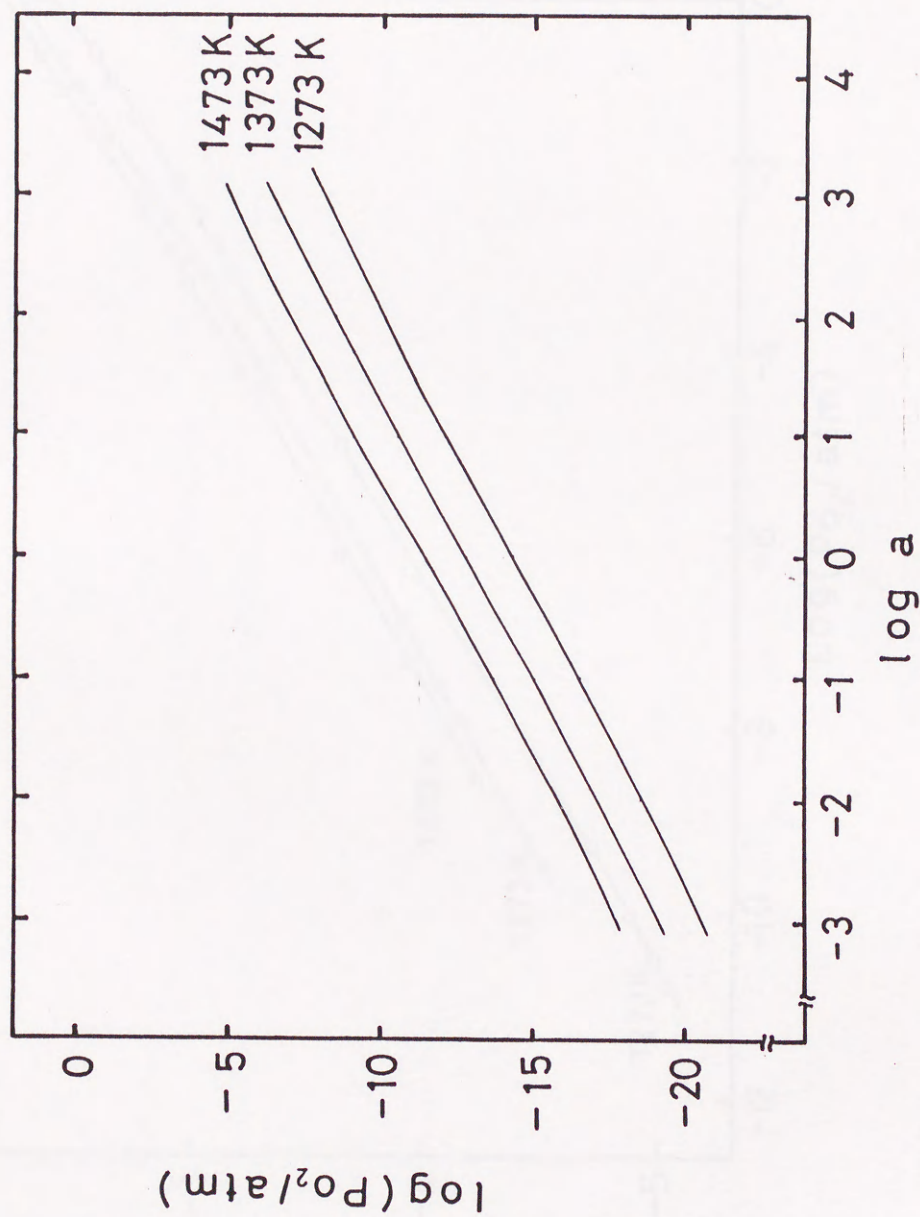


Fig. 2-5. The dependence of the oxygen partial pressure on the initial mix-ratio  $a$  at various temperatures, here  $a = P_{CO_2}(\text{initial})/P_{H_2}(\text{initial})$ .



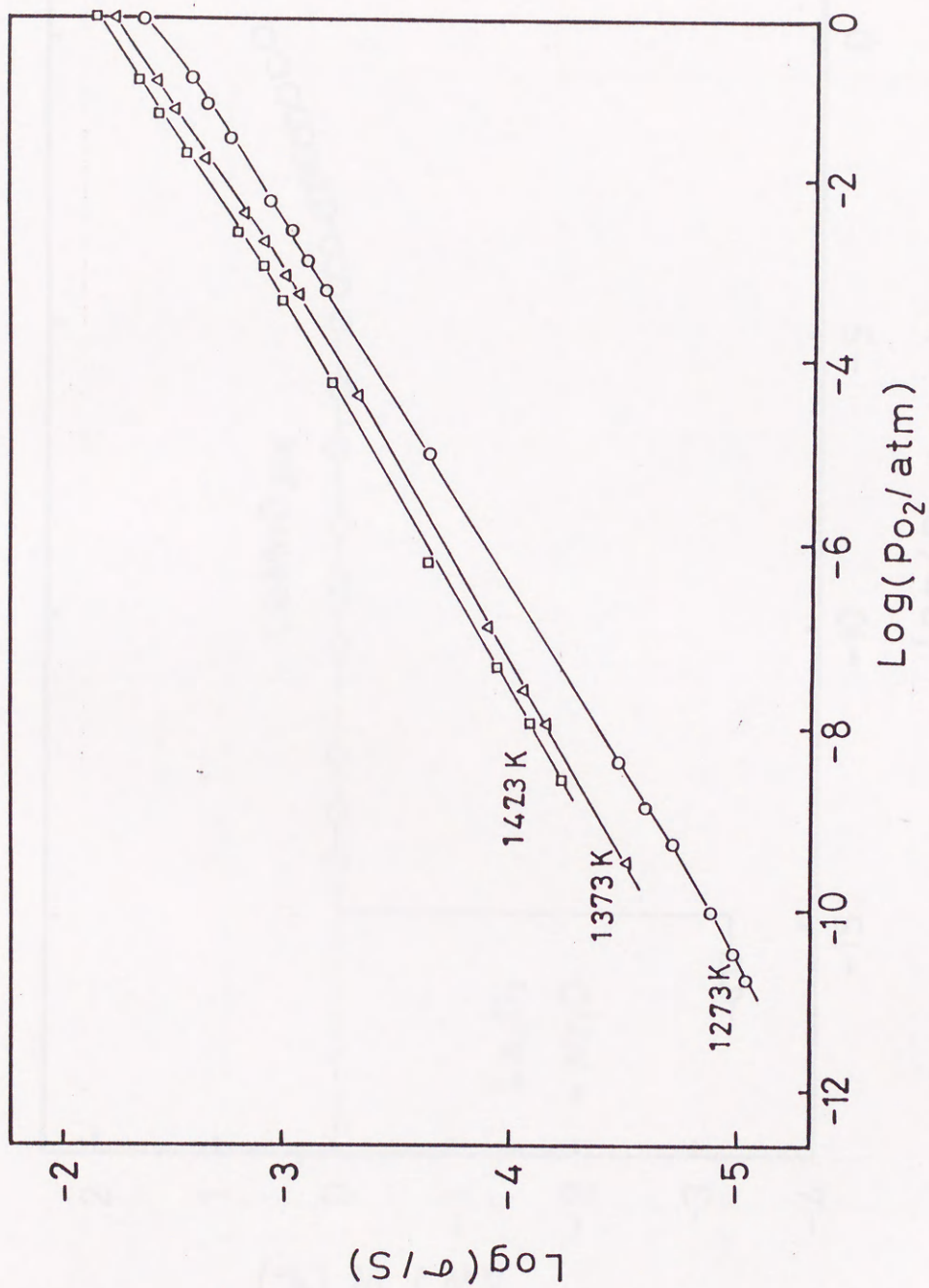


Fig. 2-6. The dependence of electric conductivity of  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$  on the oxygen partial pressure.



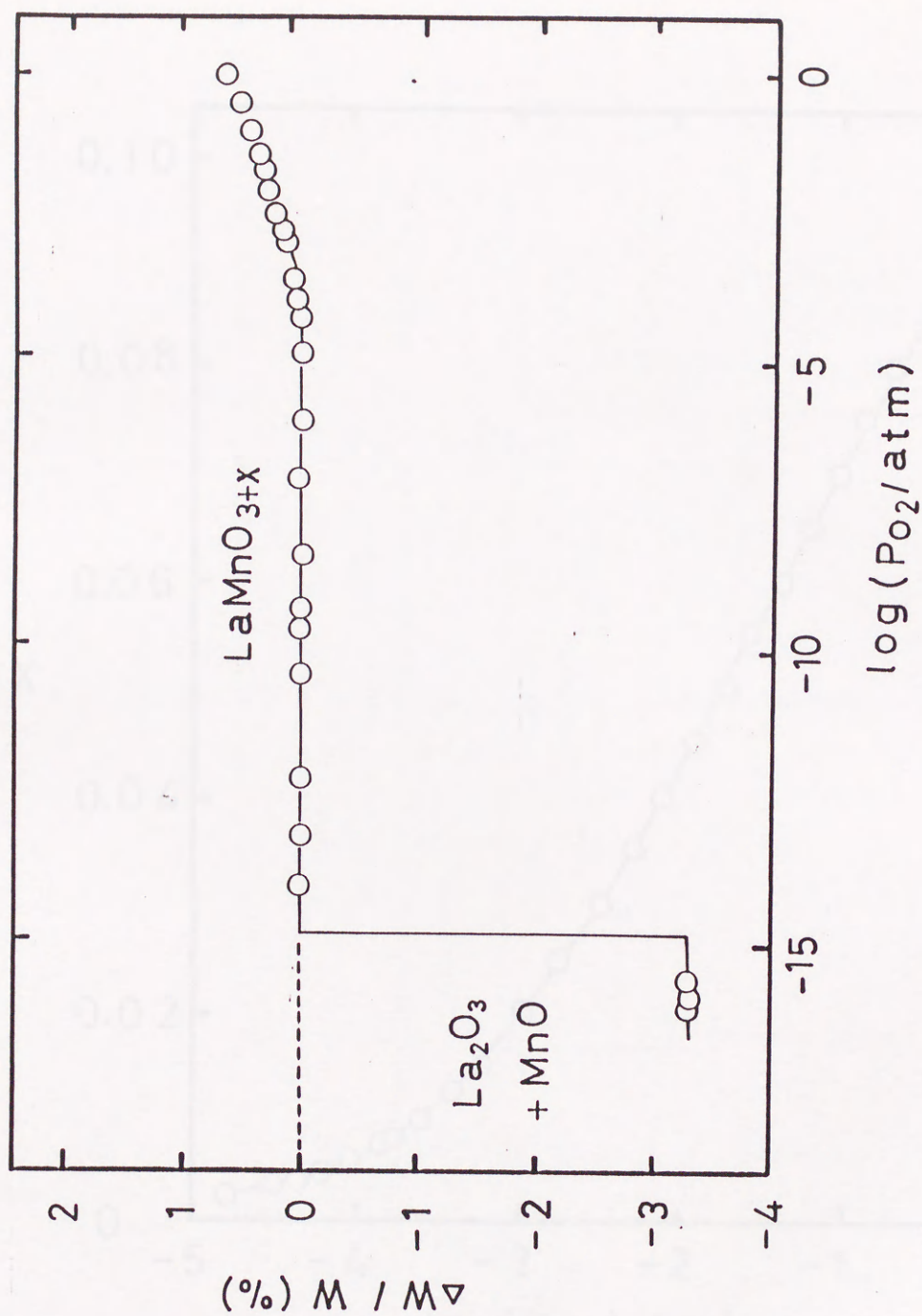


Fig. 2-7. Weight change of  $\text{LaMnO}_{3+x}$  as a function of oxygen partial pressure at 1273 K.



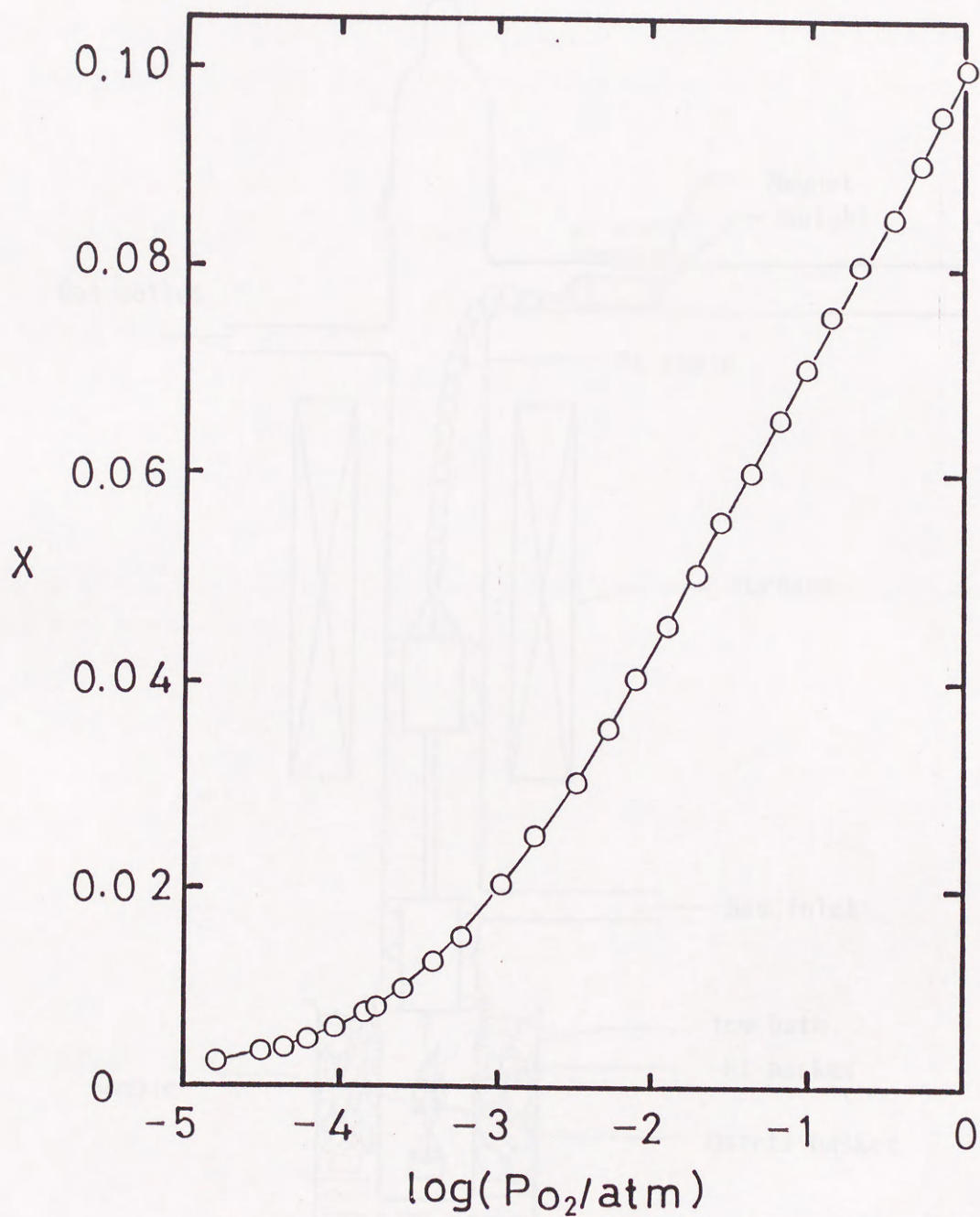


Fig. 2-8. The dependence of oxygen nonstoichiometry  $x$  of  $\text{LaMnO}_{3+x}$  on oxygen partial pressure at 1273.



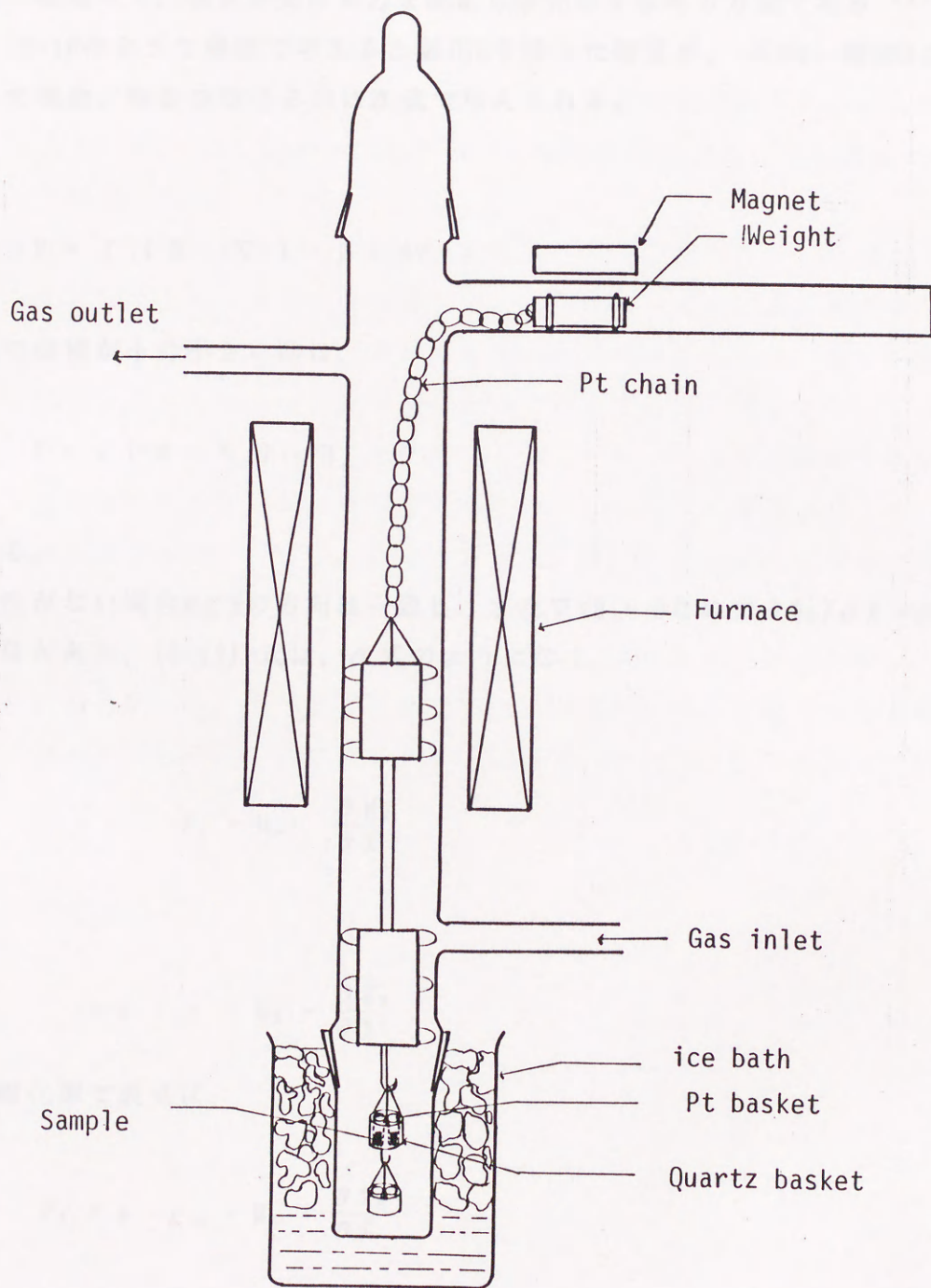


Fig. 2-9. Quenching apparatus.



## 2-3 測定法

### 2-3-1 磁化率測定

#### (1) 磁化率測定装置

本装置はファラデー法に基づいて磁化率を測定している。ファラデー法とは、不均一磁場中で、物質が受ける力を測定し磁化率を求める方法である<sup>34), 35)</sup>。Fig. 2-10のような座標で考えると磁化Mを持った物質が、不均一磁場Hの中に置かれた場合、物質の受ける力は次式で与えられる。

$$F = \int (M \cdot \nabla) \cdot H \cdot dv \quad (2-21)$$

ここで体積が十分小さい時は、

$$F = v (M \cdot \nabla) \cdot H \quad (2-22)$$

となる。

異方性がない場合MとHの方向は一致し、また $\nabla \times H = 0$ なので $\partial H_z / \partial X = \partial H_z / \partial Z$ の関係があり、(2-22)式は、次式のようにになる。

$$F_x = M_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-23)$$

$$= v \cdot \chi \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-24)$$

質量磁化率で表せば、

$$F_x = m \cdot \chi_m \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-25)$$

となる。ここで、 $F_x$ は、不均一磁場中で試料が受ける力[dyn]、 $m$ は試料の質量[g]、 $\chi_m$ は試料の質量磁化率[cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup>]、 $H_z$ は磁場強度[Oe]、 $\partial H_z / \partial X$ は、



磁場勾配 [ $0\text{e}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] である。

磁化率測定装置の概略図をFig. 2-11に示す。本装置は、重量測定部、磁場発生部、温度コントロール部、真空系、ガス導入部の5つの部分で構成されている。

重量測定にはCahnの電気天秤を使用している。この天秤は、 $0.2\mu\text{g}$ の測定精度を持ち、最大荷重1g、測定可能な最大重量変化は200mgである。またこの天秤は、零点法に基づいているため測定中に試料の位置が変化せず精度よく測定が行える。

磁場発生部は、磁場発生用のMain Magnet と磁場勾配発生用のLewis Coilから構成されている。Main Magnet は0~7kOeの磁場を発生でき、磁場強度はX軸スイーパーで検出した。

温度は、液体窒素温度から900Kの温度範囲で設定温度の $\pm 0.1^\circ\text{C}$  にコントロールすることができる。室温より高温側では、白金ヒーターによる加熱で行った。そして室温より低温側では、クライオスタット内の液体窒素から生じる窒素蒸気による冷却と白金ヒーターによる加熱とのバランスによってコントロールした。熱電対は、クロメル-アルメルを使用し、リファレンスには高温側では氷点、低温側では液体窒素あるいは、液体酸素を用いた。これらの温度コントロールは、断熱用の2重管の中で行った。この2重管は、断熱のためにイオンポンプで常時 $5\times 10^{-8}$  torrの真空に保った。測定は、高温での試料および装置内部の酸化防止及び、低温での試料への水分の吸着防止のため、系内をターボモレキュラポンプで真空に引きながら、熱伝導ガスとして加熱石英管を通して精製した高純度のHeガスを導入し、自動圧力調節器によって常時 0.1torr He 圧の条件下で行った。



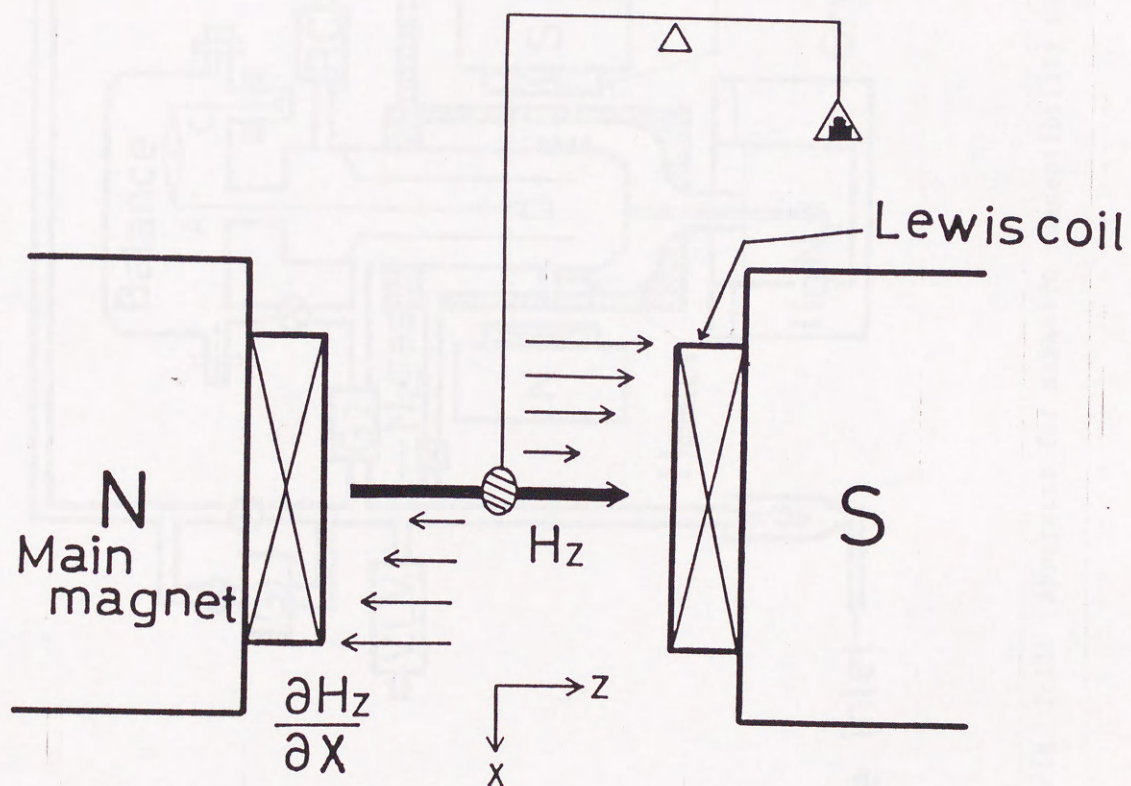


Fig. 2-10. The coordinates.



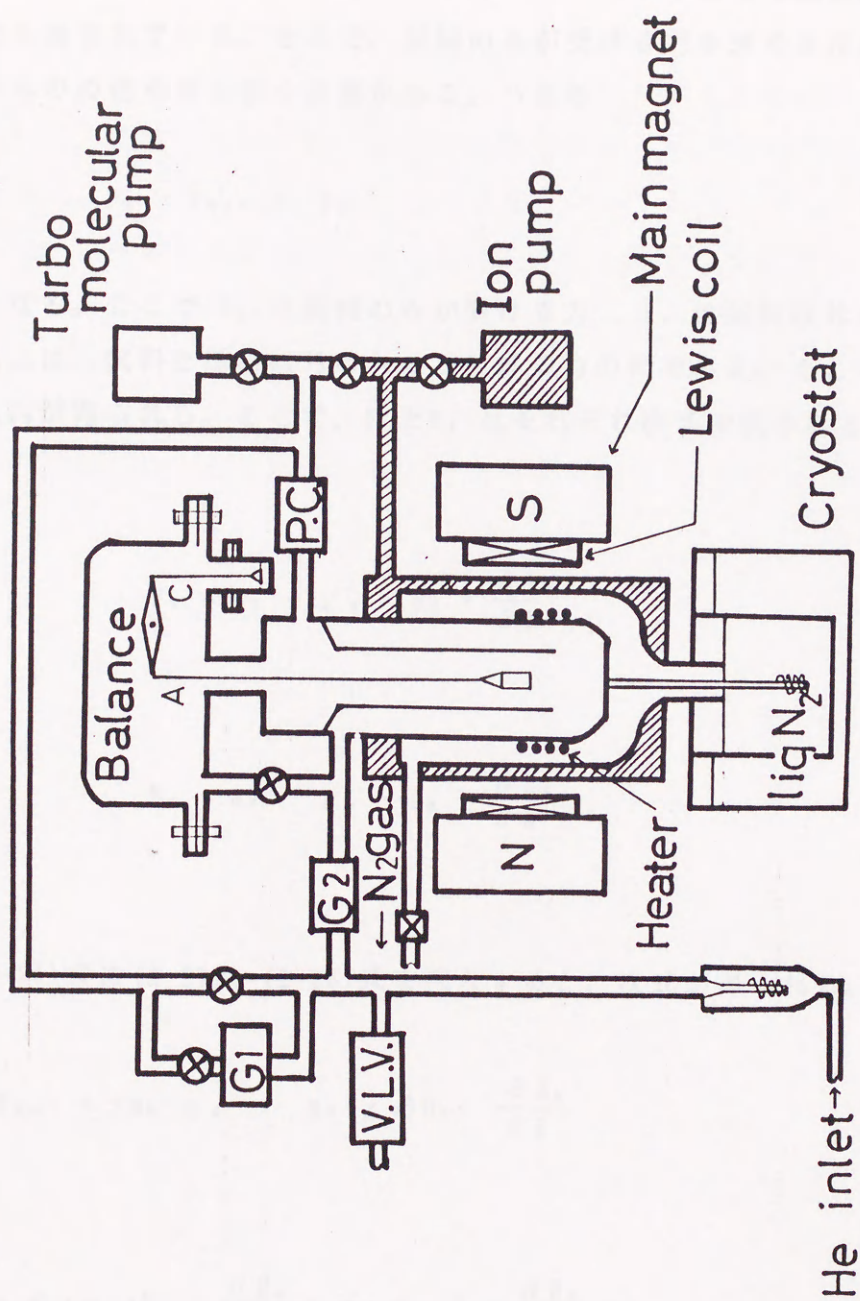


Fig. 2-11. Apparatus for magnetic susceptibility measurement.



## (2) 磁場勾配の決定および石英バスケット、石英ウェイトの補正

本装置はファラデー法により測定していて、測定は試料を石英バスケットに入れ、さらに石英ウェイトも入れて行っているのでこれら試料以外のものの受ける力も含まれている。そこで、試料のみが受ける力を求めるには、これら試料以外のものの値を差し引く必要がある。つまり

$$F_s = F_{s+v} - F_v \quad (2-26)$$

となる。ここで  $F_s$  は試料のみが受ける力、 $F_v$  は試料以外のものが受ける力、 $F_{s+v}$  は、試料と試料以外のものが受ける力の和である。そして、実際の測定では  $F_{s+v}$  が得られる。ここで、 $F_s$  と  $F_v$  はそれぞれ次式で表される。

$$F_s = m_s \cdot \chi_s \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-27)$$

$$F_v = m_v \cdot \chi_v \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-28)$$

(2-26)式に(2-27)、(2-28)式を代入すると、次式が得られる。

$$F_{s+v} = (m_s \cdot \chi_s + m_v \cdot \chi_v) H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-29)$$

$$= m_s \cdot \chi_s \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} + m_v \cdot \chi_v \cdot H_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial X} \quad (2-30)$$

この式より試料以外のものの補正をすることができる。ここで、 $m_v \chi_v$  は、試料以外のものの寄与の項を表している。この  $m_v \chi_v$  および磁場勾配  $\partial H_z / \partial X$  を求めるために、質量の異なった白金試料を用いて測定を行った。白金の質量及び磁化率は既知であり、磁場  $H_z$  は 3000 Oe に設定する。横軸に  $m_s \chi_s$ 、縦軸に  $F_{s+v}$  をと



ってプロットした結果をFig. 2-12に示す。(2-30)式より、この直線の勾配から  $\partial H_z / \partial X$ 、切片から  $m_v \chi_v$  が得られることが分かる。

Fig. 2-12より、 $\partial H_z / \partial X = 101.54 \text{ Oe} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $m_v \chi_v = -1.06 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ であった。この  $m_v \chi_v$  の値は石英バスケットと石英ウエイトの合計の質量に石英の磁化率をかけた値とほぼ一致した。よって試料以外のものは石英バスケット、石英ワイヤー、石英ウエイトなどの反磁性物質がほとんどであるため、この補正項は、温度によって変化しないと仮定できる。

試料以外のものを補正する方法は、上記の方法の他にもう一つある。それは、質量の異なる白金試料で行うのではなく、白金とアルミニウムの標準試料を使用して補正項を決定する方法である。しかしこの方法はアルミニウムの磁化率の値が非常に小さいため反磁性物質の石英バスケットと石英ウエイトからのマイナスの力にかくれてしまい誤差が大きくなるため良い方法とは言えない。



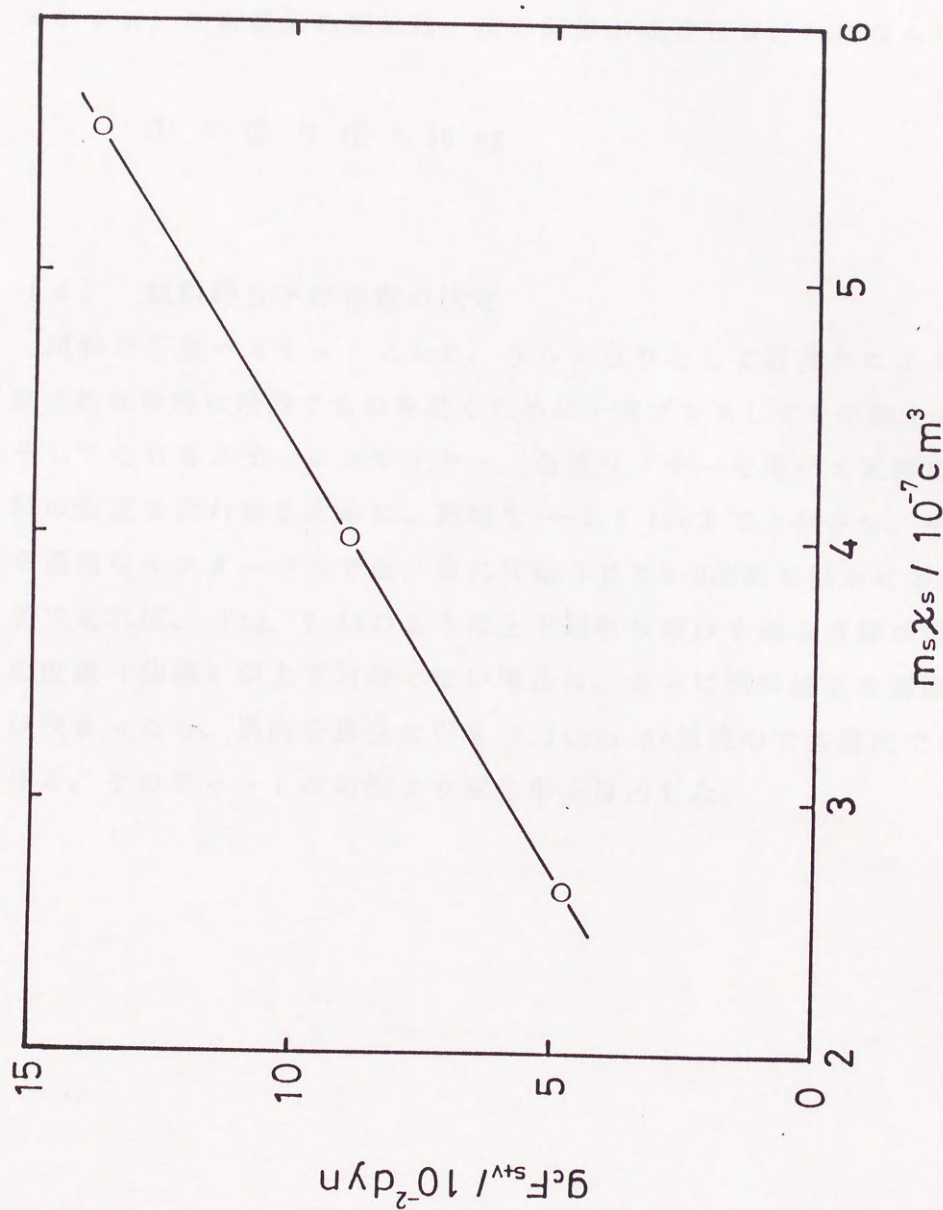


Fig. 2-12.  $m_s \chi_s$  vs.  $F_{s+v}$  at 3000 Oe for the calibration of magnetic field gradient.



### (3) 天秤の補正

磁化率を測定する前に、天秤の補正を行わなければならない。まずFig. 2-11の天秤のAループ（試料を吊り下げる側）とCループの重りを釣り合わせる。そして50mgの補正用分銅を使って補正を行う。この時、Aループに吊り下げる重りの重さ①と、（試料＋石英ワイヤー＋ステンレスワイヤー＋石英ウェイト＋石英バスケット）の重量②の間には、次の関係が成立しなければならない。

$$\textcircled{1} < \textcircled{2} < \textcircled{1} + 50 \text{ mg}$$

### (4) 試料釣り下げ位置の決定

試料は石英バスケットに入れ、さらに重りとして石英ウェイトも入れる。（試料が粉末の時は飛散するのを防ぐために一度プレスしてその固まりを入れる。）そしてそれをステンレスワイヤー、石英ワイヤーを用いて天秤に吊り下げる。試料の位置を合わせるために、磁場を0～3.4 kOeまで上昇させ、その間、磁場勾配を適当なインターバルで正、負に反転させてM-H曲線を描かせる。試料位置が妥当であれば、Fig. 2-13のような上下対称な原点を通る直線が得られる。もしこの直線（曲線）が上下対称でない場合は、さらに試料位置を調節する。試料位置が決まったら、系内を真空に引き 0.1torr He気流中で各温度でのM-H曲線を描かせる。そのチャートの勾配より磁化率を算出した。



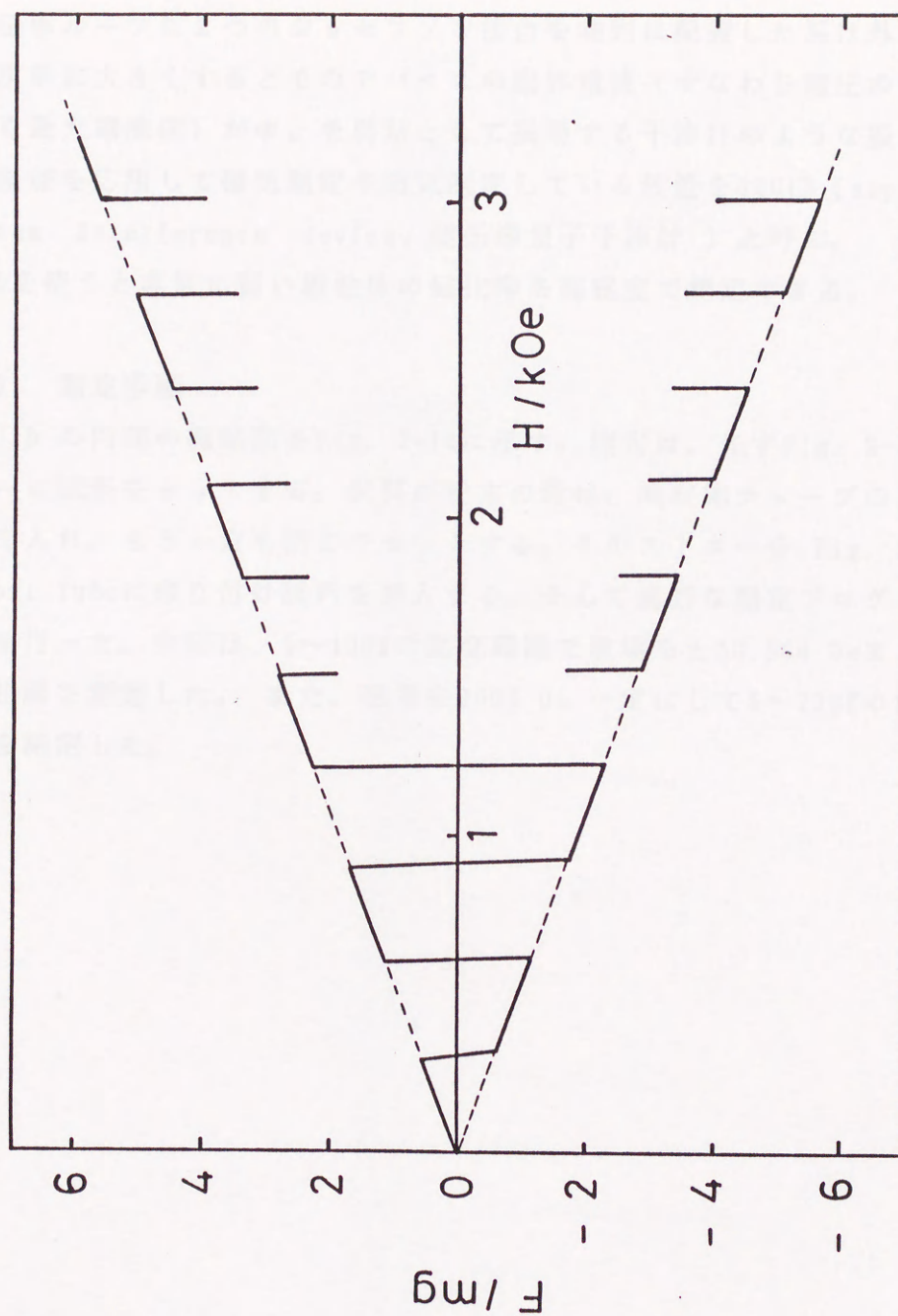


Fig. 2-13. Magnetic field dependence of force for  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  at 300 K.



### 2-3-2 SQUIDによる極低温での磁性測定

#### (1) SQUID装置

超伝導ループに2つのジョセフソン接合を並列に配置した系は外から加える磁場を次第に大きくするとそのデバイスの臨界電流（すなわち電圧の発生無しに流しうる最大電流値）が $\Phi_0$ を周期として振動する干渉計のような振舞いをする。この原理を応用して磁気測定や電気測定している装置をSQUID（superconducting quantum interference device、超伝導量子干渉計）と呼ぶ。磁力計としてSQUIDを使うと非常に弱い磁性体の磁化率を高感度で測定できる。

#### (2) 測定手順

SQUIDの内部の概略図をFig. 2-14に示す。測定は、先ずFig. 2-15のようにストローに試料をセットする。試料が粉末の時は、熱収縮チューブの片方を閉じて試料を入れ、もう一方も閉じてセットする。そのストローをFig. 2-14のSample Support Tubeに取り付け試料を挿入する。そして適当な測定プログラムを組んで測定を行った。今回は、5~100Kの温度範囲で磁場を $\pm 50,000$  Oeまで変化させて磁化曲線を測定した。また、磁場を3000 Oe一定にして5~200Kの温度範囲で磁化率を測定した。



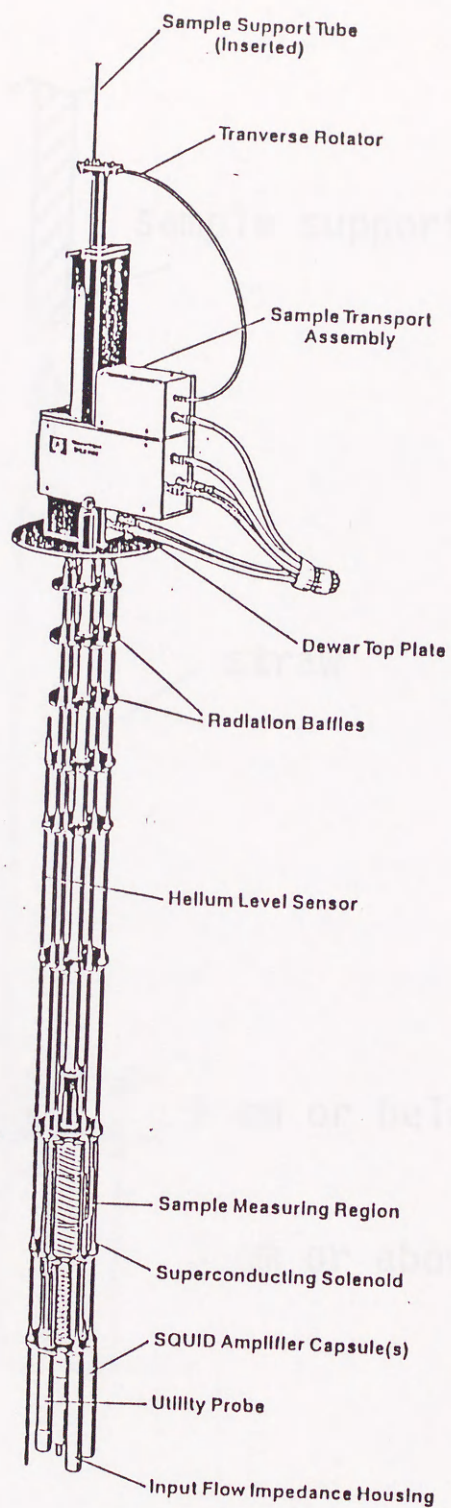


Fig. 2-14. Superconducting quantum interference device.



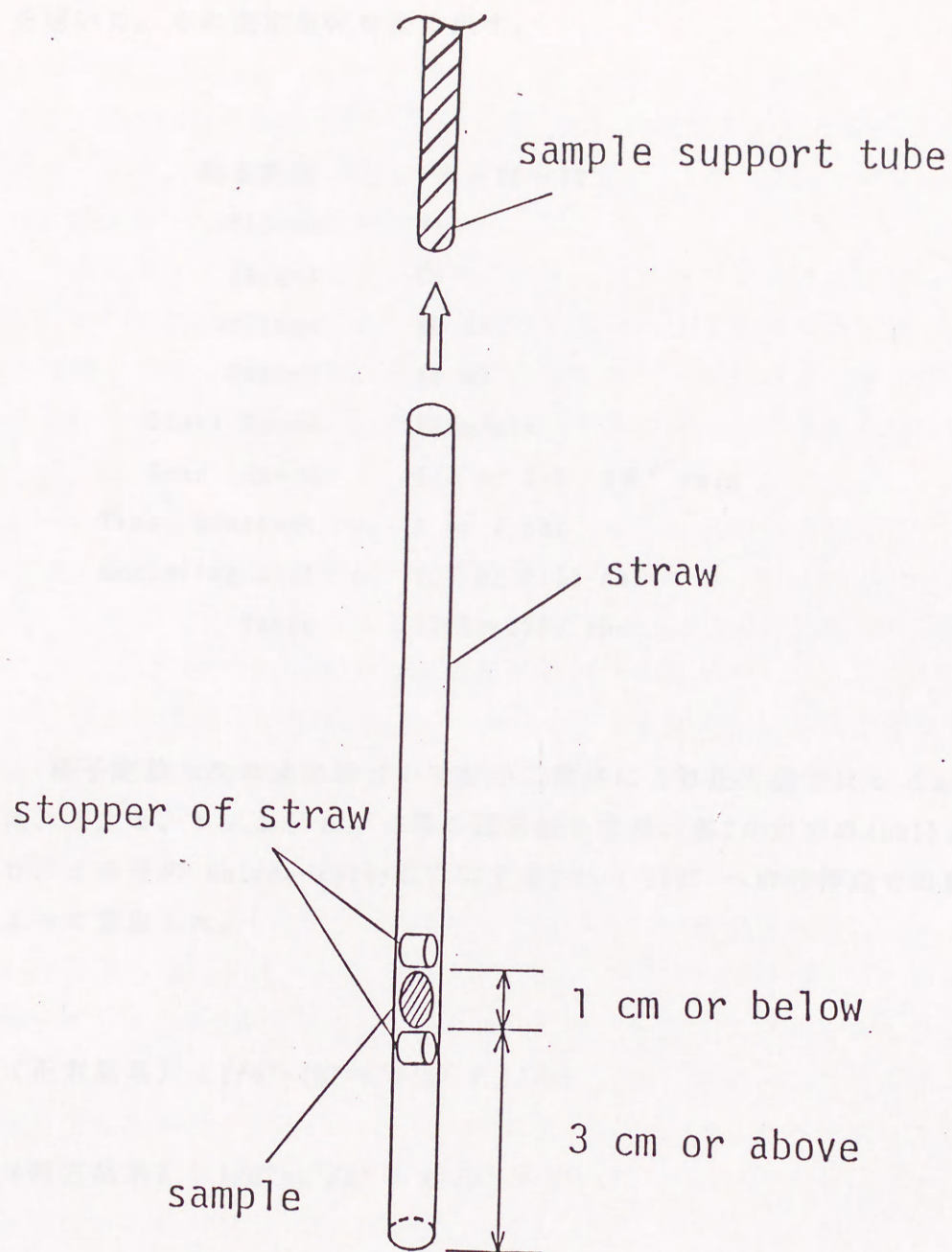


Fig. 2-15. Sample holder for SQUID.



### 2-3-3 粉末X線回折法

試料が単一相であることの確認や、格子定数を決定するために粉末X線回折法を用いた。その測定条件を次に示す。

測定角度	:	$2\theta = 13 \sim 73^\circ$
Filter	:	Ni
Target	:	Cu
Voltage	:	30 KV
Current	:	15 mA
Chart Speed	:	10mm/min
Scan Speed	:	$1/4$ or $1/2$ $2\theta^\circ$ /min
Time Constant	:	1 or 2 sec
Receiving Slit	:	0.3 or 0.15 mm
Range	:	1000~2000 cps

格子定数は次の式に基づいて最小二乗法により正方晶では  $c/a$ 、斜方晶では、 $c/a$ 、 $b/a$ 、 $b/c$  等の最適値を求め、各  $2\theta$  点での (hkl) より導いた  $a$ 、 $b$ 、 $c$  の値の Nelson-Riley 式に対する  $2\theta = 180^\circ$  への外挿点での値を計算機によって算出した。

$$\text{(正方晶系)} \quad 1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (2-31)$$

$$\text{(斜方晶系)} \quad 1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad (2-32)$$

### 2-3-4 高温X線回折法

測定条件は電圧(35KV)、電流(20mA)、Time Constant (1 or 2 sec)、Range (400cps)であり、測定温度はHe雰囲気中、室温より30K刻みで昇温させた。測定範囲は斜方晶から正方晶へ相転移したときに変化するピークを重点的に測定した。また正方晶と斜方晶の格子定数を計算するために室温と393Kにおいて  $2\theta = 13 \sim$



73° 範囲で測定した。

#### 2-3-5 DSC測定法

DSC (Differential Scanning Calorimeter) の測定はセイコー電子工業社のDSC 200型の熱流束型DSCを用いた。熱流束型DSCは2つの熱電対の一方をショートさせて2つの試料の温度差を検出し、その差をゼロにするために投入した熱量を出力する装置である。

試料を細かい粉末にして円筒型のパンにに入れてプレス機で圧着して封入した。試料の封入量は約50mgとした。パンはアルミニウム製のものを用い、重量差による誤差を少なくするため、全ての容器はなるべく同じ重量(重量差 $\pm 0.2\text{mg}$ 以下)のものを選んで使用した。測定条件はAr気流中5K/minの昇温速度で行った。

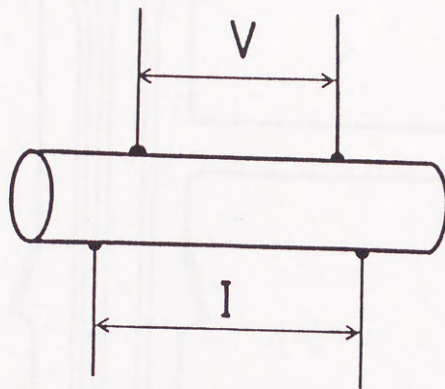
#### 2-3-6 電気伝導度測定法

電気伝導度の温度依存性の測定を行なった試料は、Fig. 2-16(a)に示した形状にしセラミックスはんだによって0.3mmの白金線を付け四端子とした。または、Fig. 2-16(b)に示した長方形に銅線を巻いて四端子とした。

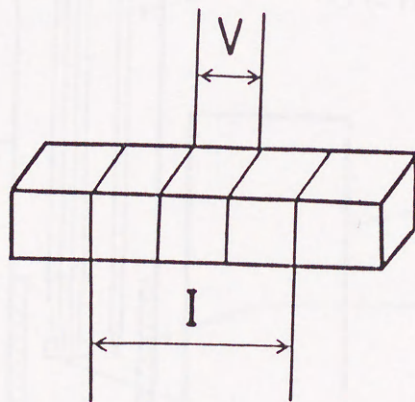
こうして作成した試料をFig. 2-17に示す低温電気伝導度測定用封管に取り付けて測定を行なった。この封管をロータリー・ポンプにつなげてガイスラー管の放電の光が消えるまで真空に引き、その後、Heガスを導入し再び真空に引く。この操作を2回繰り返した後、熱伝導性を良くするために約100torrのHeを加えた。

液体窒素温度から、1分間に約1°Cの昇温速度で測定を始めた。サンプルの両端の端子から電流を流し、中央の二本の端子で電圧を測定した。この測定を電流の値を変化させ4回繰り返す、この4点で電圧-電流のプロットをとりオームの法則にしたがって直線となっていることを確かめてこの最小二乗法を用いて求め電気抵抗を導出した。ヒーターで徐々に温度を上げ、363Kまで測定した。この場合、電流値は相転移付近ではなるべく変化させないほうが望ましいので定電流発生装置を用いて4~7mAの範囲で測定を行なった。





( a )



( b )

Fig. 2-16. Specimen with four probs for electrical conductivity measurement.



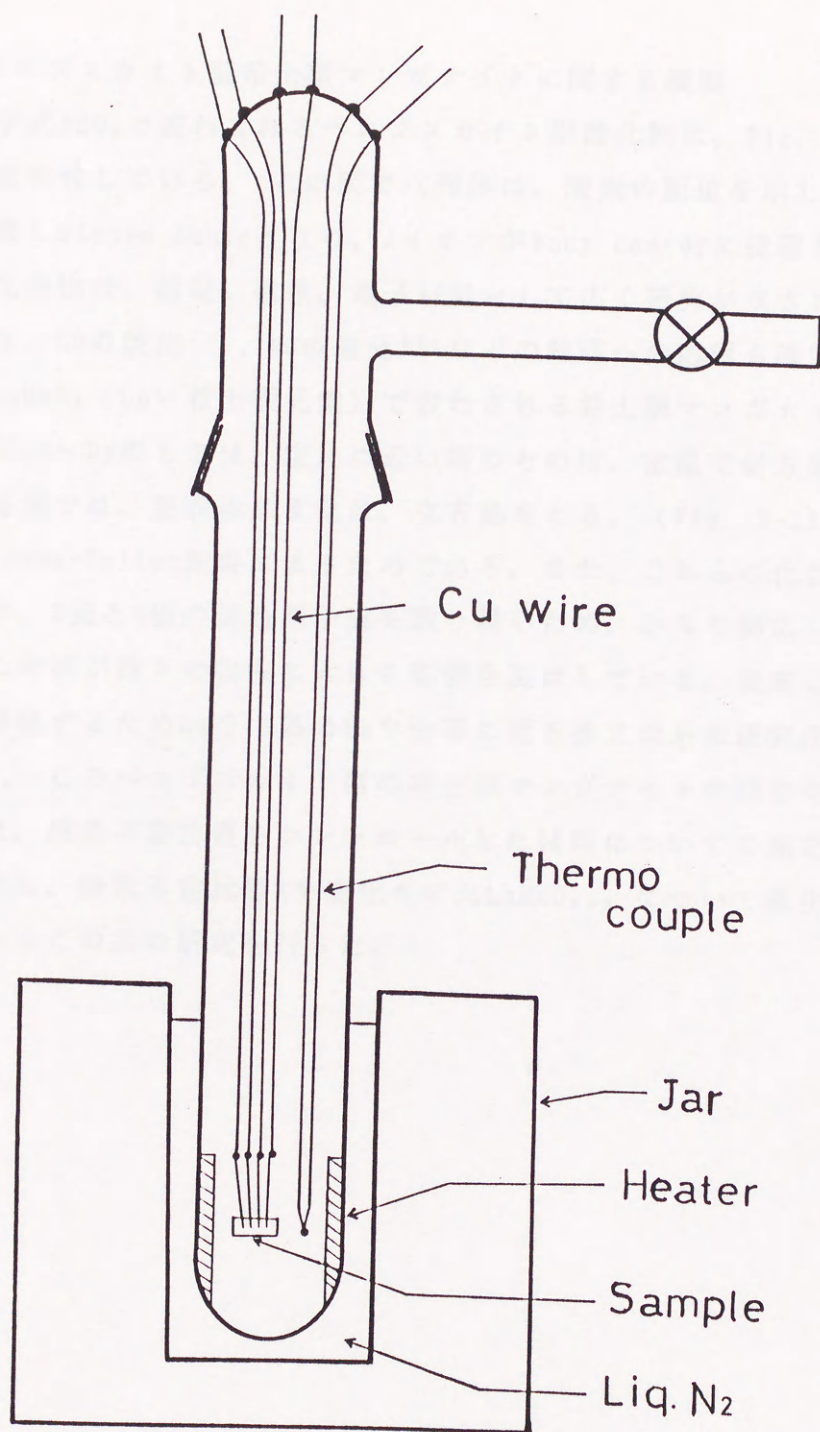


Fig. 2-17. Apparatus for electrical conductivity measurement.



### 第3章 ペロブスカイト型希土類 マンガナイト

#### 3-1 ペロブスカイト型希土類マンガナイトに関する概要

基本化学式 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型酸化物は、Fig. 1-1に示すような結晶構造を有している。この図で八面体は、酸素の配位を示しこの中心にBイオンが位置しsimple cubicとなり、Aイオンがbody centerに位置している。これまでこの化合物は、誘電、磁性、電子材料として広く研究がなされてきた。また、工業的には、COの酸化<sup>17)</sup>、NOの還元<sup>18)</sup>などの触媒への応用も研究されている。この中で $LnMnO_3$  ( $Ln$ =希土類元素)で表わされる希土類マンガナイトのうち、希土類元素がLa~Dyのものは、定比に近い相のものは、室温で斜方晶をとり不定比または、高温では、菱面体晶または、立方晶をとる。(Fig. 3-1)これは $Mn^{3+}$ の3d電子のJahn-Teller効果によるためである。また、これらの化合物は、マンガンイオンが、3価と4価の混合原子価を取り易いため、かなり幅広い酸素不定比性を有し、この事が種々の物性に大きく影響を及ぼしている。従来このマンガンの原子価を調整するため $Ln$ を2価のBaやSr等に置き換えた系の研究が主流であったが<sup>19), 20)</sup>、このペロブスカイト型の希土類マンガナイトの物性を明確に把握するためには、酸素不定比量をコントロールした試料についての測定が要求される。

本研究では、酸素不定比量 $x$ を変化させた $LaMnO_{3+x}$ について磁化率を測定し磁気的な面からこの系の研究を行った。



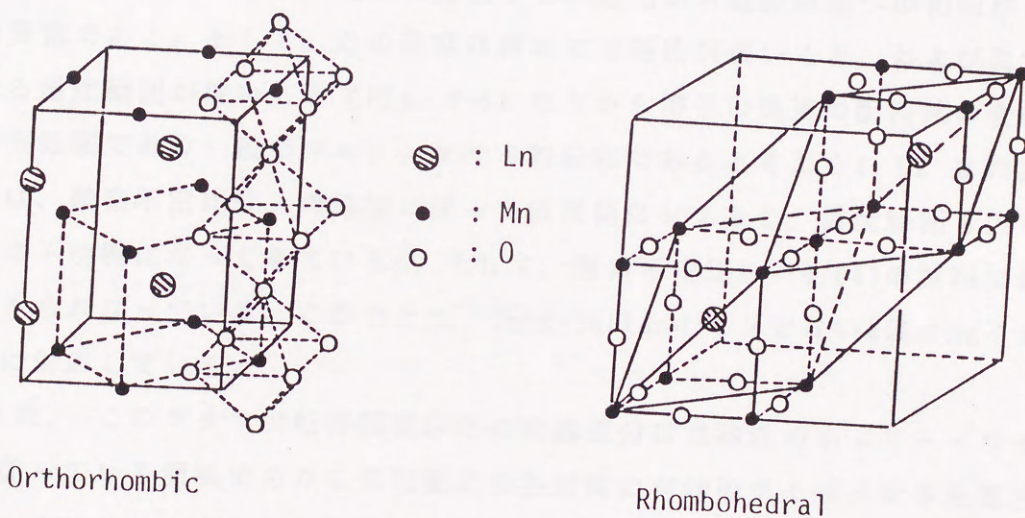


Fig. 3-1. Fundamental crystal structure of perovskite.



### 3-2 結果及び考察

#### 3-2-1 磁化率の温度依存性

Fig. 3-2に  $X = 0.068$ の液体窒素温度における磁化率の測定結果を示す。この試料では供給磁場が2kOeあたりで磁化が飽和してしまう強磁性の挙動を示した。また  $x = 0.0006$ の試料の液体窒素における測定結果をFig. 3-3に示す。この磁化は高磁場側においても飽和せず、供給磁場 $H$ を0 Oeに外挿した項 $M_0$ と磁場 $H$ に比例する項 $\chi H$ 、すなわち $M=M_0+\chi H$ の2つの項に分かれる弱強磁性挙動を示した。キュリー点以下での磁化の挙動はこの2種類に大別された。このことより、酸素不定比性が大きい領域では強磁性挙動を示し、 $x$ が小さい領域では、弱強磁性挙動を示すことが分かった。

一方、キュリー温度以上では、Fig. 3-4の様に原点を通る直線となり完全な常磁性挙動を示した。この直線の勾配より各酸素不定比性を有する試料について磁化率を求めてその逆数を温度に対してプロットするとFig. 3-5のようになる。この図において、 $X = 0.0006$ 試料では、高温部で狭い温度範囲で大きな異常がみられる。これは、Jahn-Teller効果に起因する斜方晶から菱面体晶への相転移に対応した異常である。そして、この異常は極めて可逆性が良いこと、および異常の出現する温度範囲が狭いこと (Fig. 3-6) などから電子の軌道の配向性の変化のみによる転移であり一種のマルテンサイトの転移であると考えられる。また、この異常は、酸素不定比性 $x$ の増加に伴って低温側にシフトし、温度範囲も広くなり次第に不明瞭になってきている。そして、酸素不定比 $X = 0.068$ の試料ではほとんどみられなくなっている。このことは、Jahn-Tellerイオンでない4価のMnイオンの増加に対応している。

また、このグラフで転移温度以外の直線部分は常磁性のキュリー・ワイスの式に従っている領域でありこの勾配より各試料の有効磁気モーメントを算出しスピンの寄与から計算した理論値と比較した結果を Fig. 3-7 に示す。このグラフから分かるように転移後の高温部での有効磁気モーメントは、理論値にほぼ一致し、Mnイオンのd電子がhigh-spin状態になっていることが分かる。

この磁氣的挙動について、定比の $\text{LaMnO}_3$ に関しては、反強磁性体であるという報告がある<sup>5)</sup>が、本研究において酸素不定比を調整した試料のうち、極めて定比に近い試料 ( $x=0.0006$ ) においても弱強磁性的挙動を示した (Fig. 3-3)。そして、この挙動は、酸素不定比性の増加にともなって供給磁場を0 Oeに外挿した項 $M_0$ が大きくなったことは、酸素を介した3価と4価のマンガニイオンのスピン配列の変化 によるものであると考えられる。このスピン配列の変化については、



GoodenoughのSemic-covalent理論<sup>59), 60)</sup>を用いて説明できる。

3価のMnイオンは、 $d^4$ であり空軌道を1つ有している。また4価のMnイオンは、 $d^3$ であり空軌道を2つ有している。これらの軌道について、それぞれ、同一平面の $d s p^2$ 混成および、八面体型の $d^2 s p^3$ 混成を取ると仮定する。定比のものに関しては、Mnイオンは、すべて3価であり6つのMn-O結合のうち4つが半共有結合的になっている。ペロブスカイト構造ではFig. 3-8に示すように酸素イオンは、少なくとも一方の方向に共有結合している。そして酸素イオンは、共有結合をつくるMnイオンに近づき、もう一方のイオンの結合をしているMnイオンからは遠ざかる。このような半共有結合的な配列は、格子を $a_2 < a_1 = a_3$ の様に歪ませ斜方晶系になる。

これがJahn-Teller効果による歪である。そしてこの共有結合が、秩序配列するとキュリー点以下では、スピンの方向に規則性が現われる<sup>61), 61'), 62)</sup>。すなわち、 $a_2$ 軸に垂直な面内で、Mn-O-Mnの結合は、Fig. 3-8に示すcase 2に相当し強磁性的になる。そして、 $a_2$ 軸に平衡な面間ではMn-O-Mnのスピンの相互作用は、case 1に相当し反強磁性的になる。したがって、定比の試料ではA型反強磁性の磁気構造となる。そしてこの共有結合の秩序配列の転移点すなわち Jahn-Teller歪の転移点は、キュリー点よりも高温に存在する。

酸素不定比を有する試料では、4価のMnイオンが存在し、このイオンを囲む6個の酸素イオンすべてと $d^2 s p^3$ 混成により共有結合を作る。そして、この4価のMnイオンが無秩序に分布した状態では、上述の秩序配列が崩れ、無秩序配列になり、 $a_2/a_3$ 比が減少し共有結合の秩序配列の転移点も下がってくる。キュリー点以下においては、 $x$ の増加にともなって、面内の強磁性と面間の反強磁性の秩序配列が崩れ、 $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ の強磁性的な効果が増加する。従って、 $x = 0.029$ までの試料では、強磁性的挙動が反強磁性的挙動に寄生した弱強磁性的挙動を示す。そして、さらに $x$ が増加した試料では、強磁性的挙動が支配的になるため、Fig. 3-2に示したような磁化曲線になる。



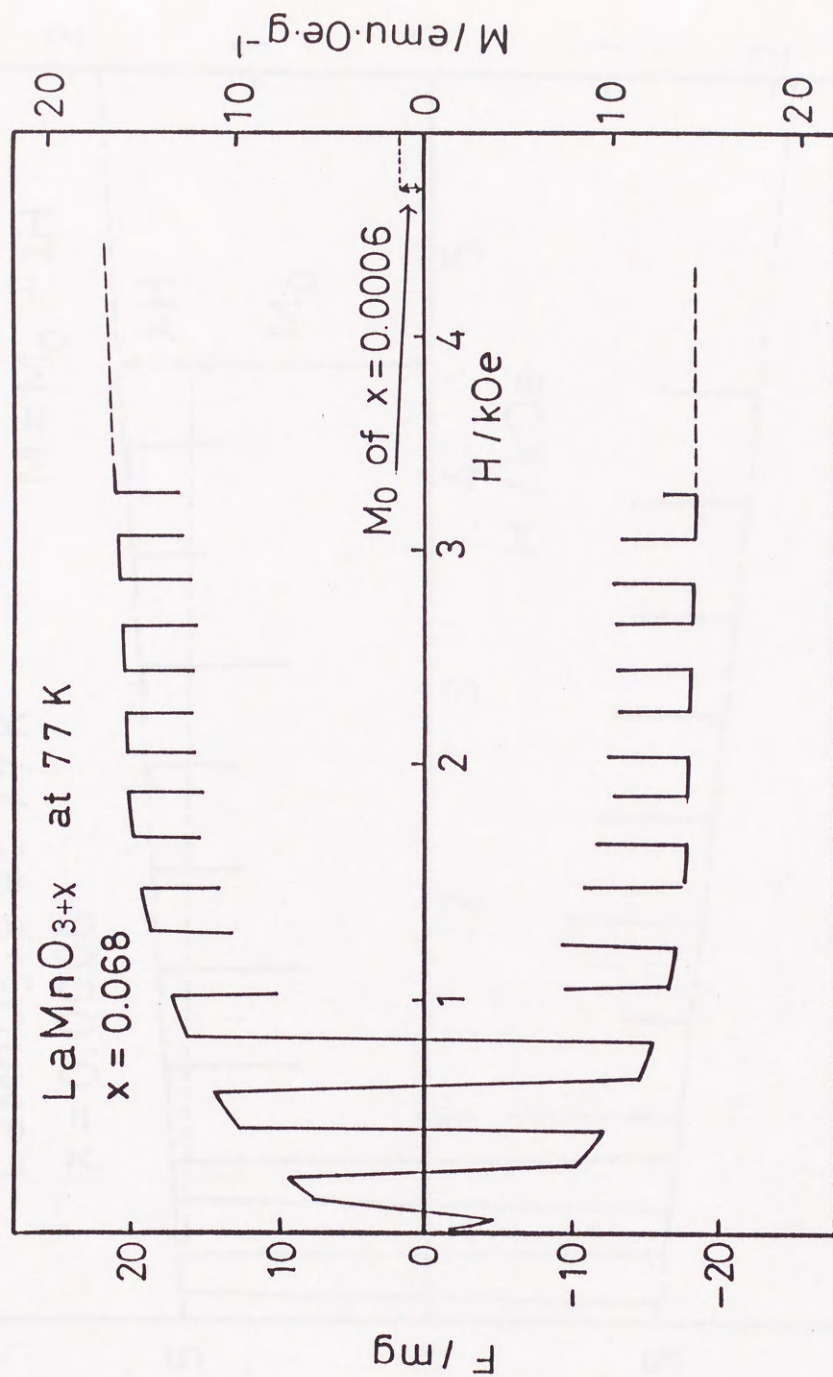


Fig. 3-2. Magnetic field dependence of force for  $\text{LaMnO}_{3.068}$  at 77 K.



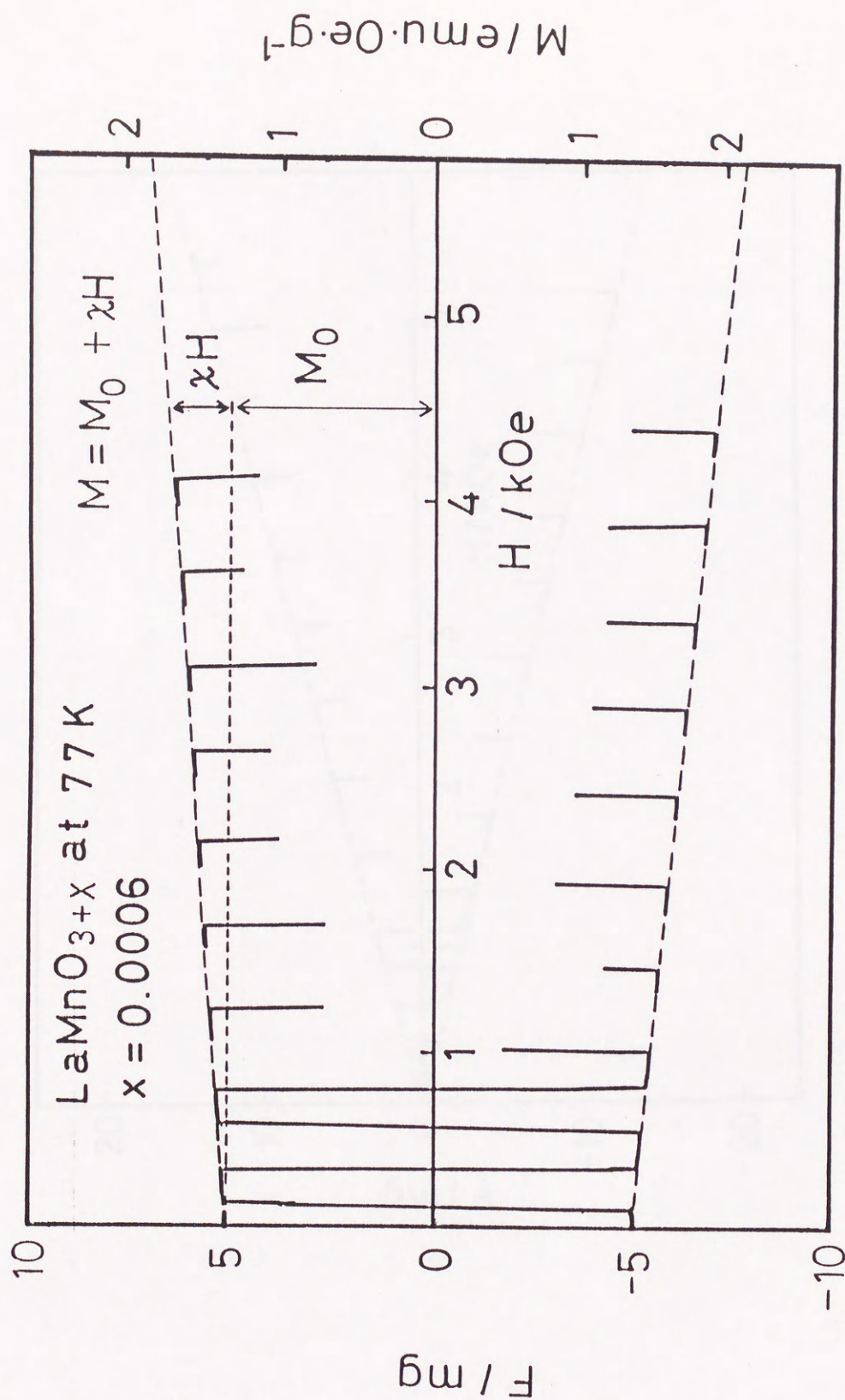


Fig. 3-3. Magnetic field dependence of force for  $\text{LaMnO}_{3.0006}$  at 77 K.



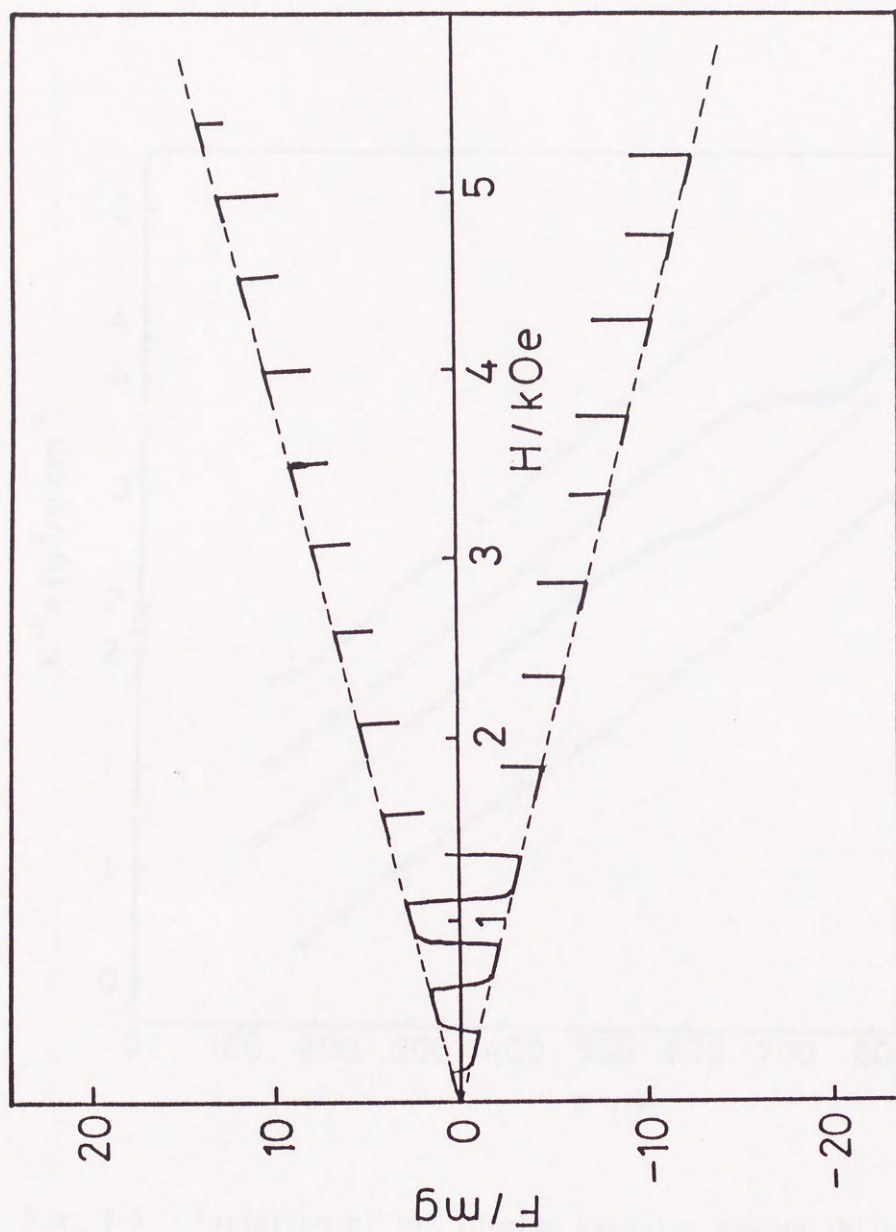


Fig. 3-4. Magnetic field dependence of force for  $LaMnO_{3.068}$  at 180 K.



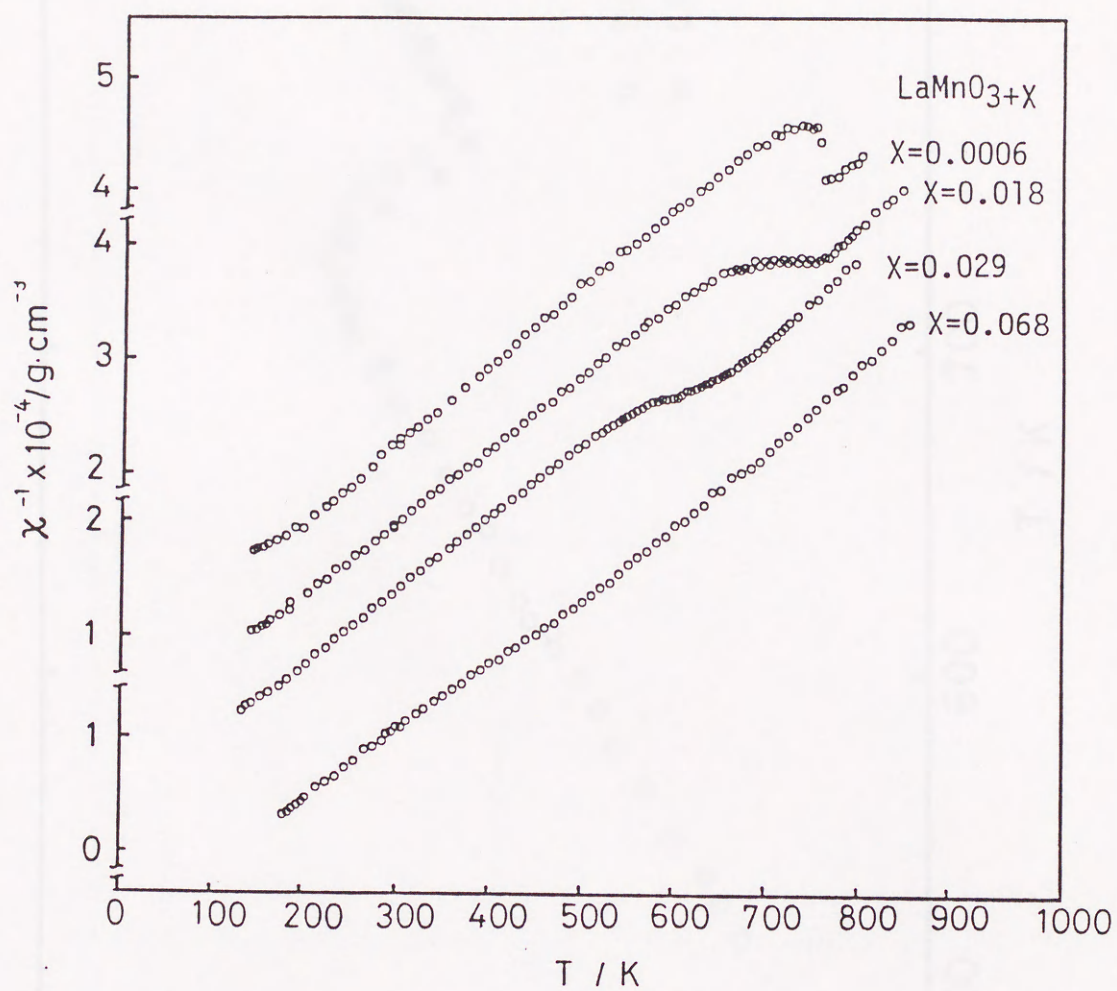


Fig. 3-5. Variation of the inverse magnetic susceptibility of  $\text{LaMnO}_{3+x}$  with temperature.



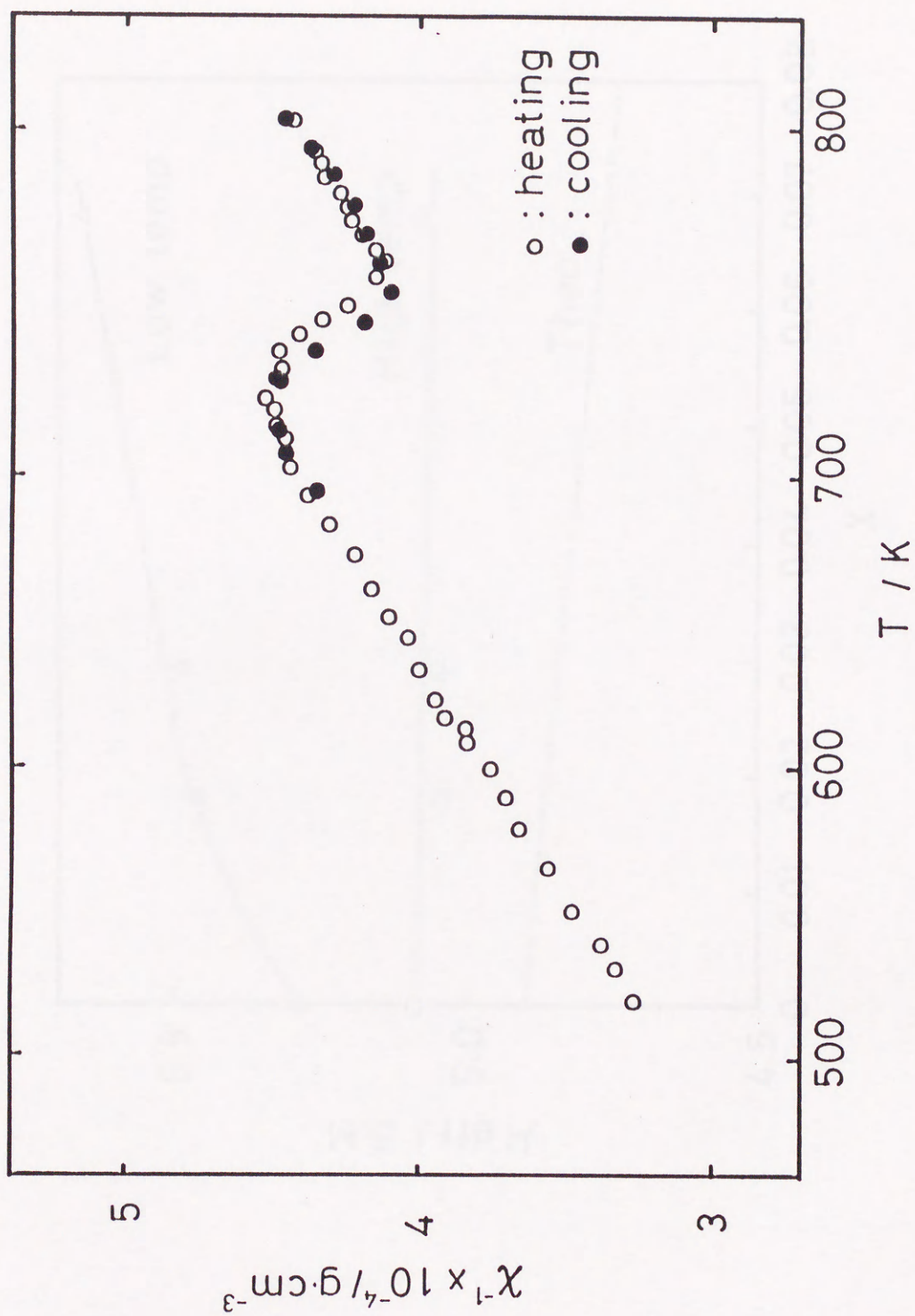


Fig. 3-6. The reproducibility of anomaly of the inverse magnetic susceptibility.



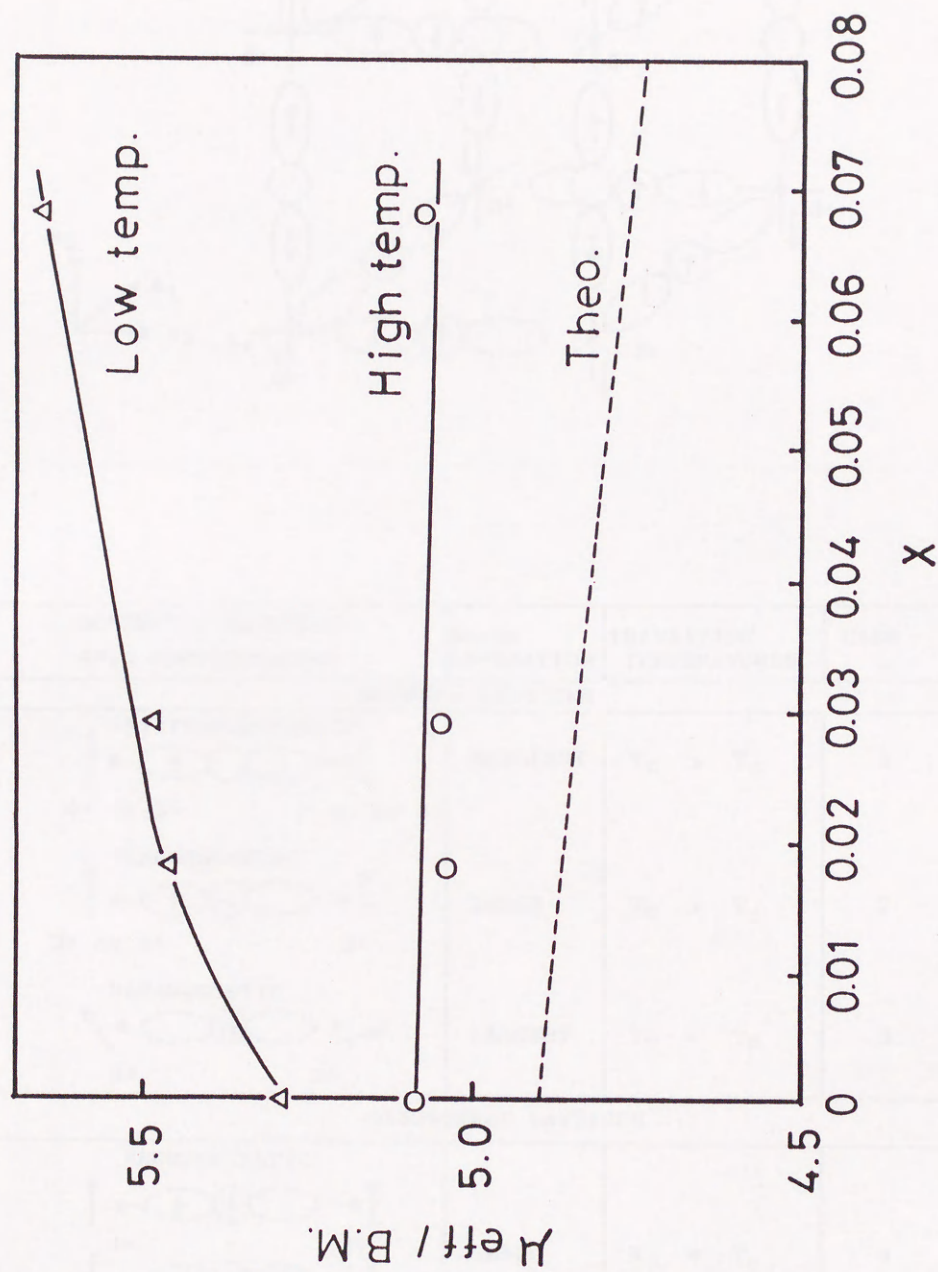
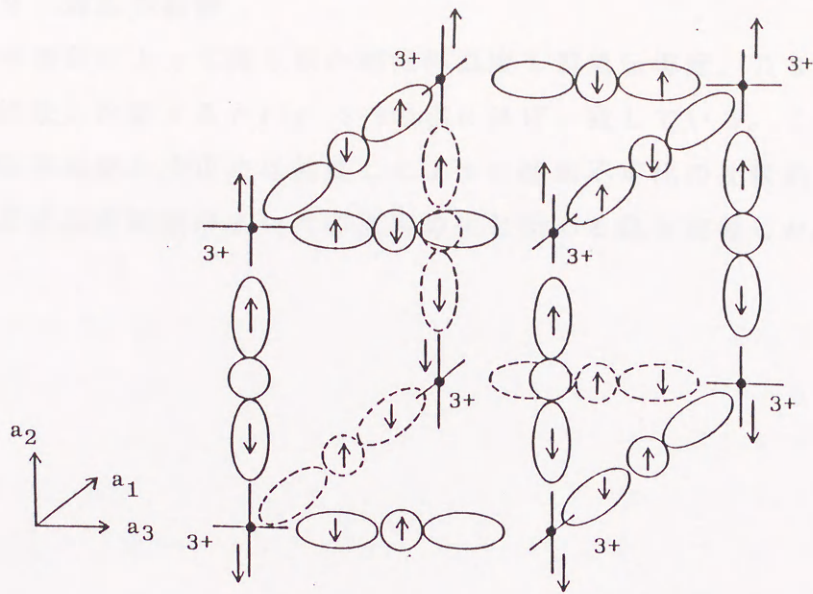


Fig. 3-7.  $x$  dependence of effective magnetic moment for  $\text{LaMnO}_{3+x}$ .





SCHEMATIC ELECTRON-SPIN CONFIGURATION	Mn-Mn SEPARATION	TRANSITION TEMPERATURES	CASE
ORDERED LATTICES			
ANTIFERROMAGNETIC  4+ or 3+                      4+ or 3+	SMALLEST	$T_o > T_c$	1
FERROMAGNETIC  3+ or 4+                      3+	LARGE	$T_o > T_c$	2
PARAMAGNETIC  3+                      3+	LARGEST	$T_o \approx T_c$	3
DISORDERED LATTICES			
FERROMAGNETIC  4+                      3+ 3+                      4+	SMALL	$T_o = T_c$	4

Fig. 3-8 Magnetic structure for  $\text{LaMnO}_3$



### 3-2-2 高温相転移

磁化率測定によって得られた相転移温度を電気伝導度、DSC、DTAより得られた結果と比較するとFig. 3-9の様にほぼ一致している。この図で各組成の試料の相転移温度の決定法は前述したように酸素不定比の比較的大きい試料では、異常を示す温度範囲が広い場合異常の生じ始める点と定義した。

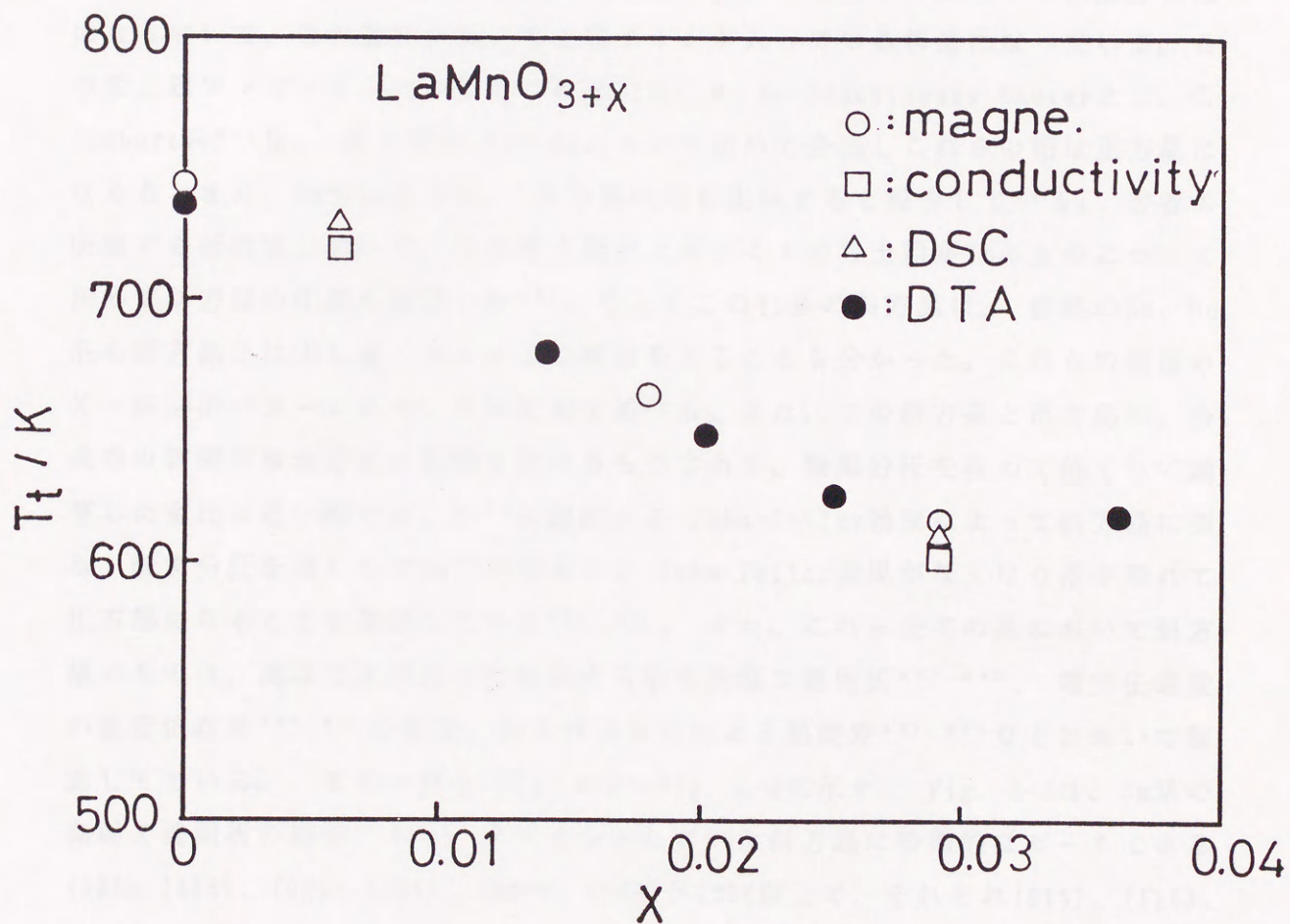


Fig. 3-9. Comparison of transition temperature of  $\text{LaMnO}_3$  in various methods.



## 第4章 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型希土類 マンガナイト

### 4-1 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型希土類マンガナイトに関する概要

ペロブスカイト型構造 ( $\text{ABO}_3$ ) に関連したより高次の構造を持ち一般式  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$  で表される  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  系希土類マンガナイトは、Fig. 4-1に示すような構造を有している。この図で白丸はアルカリ土類イオンまたは希土類イオンを表していて、ランダムに分布している。黒丸はマンガンイオンを表している。また、八面体の6つの頂点には酸素イオンが存在していることを示している。つまりマンガンイオンが酸素八面体結晶場の中にあってこの八面体が二段づつ重なって体心正方晶になっていて、この隙間にBaと希土類イオンが入っている構造になっている。この希土類マンガナイトについてこれまでに、M. N. Deschizeaux Cheruyと J. C. Joubertら<sup>31)</sup>は、希土類が Pr~Gdについて初めて合成しこれらの相は正方晶になることまた、SmやEu系では、斜方晶の相も生成すると報告している。著者の所属する研究室において、この希土類マンガナイトの希土類がTbのものについて初めて斜方晶の生成を確認した<sup>63)</sup>。そしてこのTb系の斜方晶は、前述のSm、Eu系の斜方晶とは少し違ったタイプの構造をとることも分かった。これらの構造のX線回折パターンについては次節で述べる。また、この斜方晶と正方晶が、合成時の雰囲気酸素分圧に影響を受けるものであり、酸素分圧を極めて低くして調整した定比に近い相では、 $\text{Mn}^{3+}$ に起因する Jahn-Teller効果によって斜方晶に歪み、酸素分圧を高くして $\text{Mn}^{4+}$ が増えると Jahn-Teller効果がなくなり歪が取れて正方晶になることを確認している<sup>63), 65)</sup>。また、これら全ての系において斜方晶のものは、高温で正方晶に相転移する事を高温X線回折<sup>63), 64)</sup>、電気伝導度の温度依存性<sup>65), 66)</sup>の測定、およびDSCによる熱測定<sup>65), 67)</sup>などにおいて確認している。その一例を Fig. 4-2~Fig. 4-4に示す。Fig. 4-2は、Sm系の高温X線回折の結果であり、スプリットしていた斜方晶に特徴的なピークである(135), (315), (026), (206), (020), (200)が525K以上で、それぞれ(215), (116), (110)の一本のピークになっている。また、Fig. 4-3は、Eu系の電気伝導度の温度依存性の測定結果である。定比に近い組成のもので温度範囲470~570KにおいてZ型ジャンプを示す。そしてFig. 4-4は、Tb系に関する熱測定の結果であるが、735 K付近に吸熱のピークトップを持つ熱異常がみられる。これらのことより例



えば、 $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ では、酸素不定比性と温度の状態図を画くとFig. 4-5の様になると推察されてきた<sup>68)</sup>。

本研究では、 $\text{Ln} = \text{Gd}$  の斜方晶試料を合成して、この場合上述のいずれのタイプの斜方晶になるかということを確認すること、ならびに  $\text{Ln} = \text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$  について、磁化曲線の測定および磁化率の測定など磁性の面からも新しい情報が得られないかなどということをも目的として、特に相転移付近での測定を重点的に行ない、他の手法より求めた高温相転移温度との比較検討も行なった<sup>68)</sup>、<sup>69)</sup>。既に第1章で述べている様にJahn-Teller効果は、八面体結晶場中に存在する3価のMnイオンのd-電子に起因するものであり、従って磁化率等の磁気的特性が、この効果を直接反映するものと期待される。それは、一般に遷移金属イオンのd電子スピンの、これらの化合物の磁性を決めているためである。それ故に、もしこの種の相転移が、Jahn-Teller効果による歪をそれからの解放により起こるものであるならば、磁化率の温度依存性を測定するとこの相転移を鋭敏に検出できるはずであり、逆にこれが検出できることによりJahn-Teller型の相転移を追跡できるはずである。



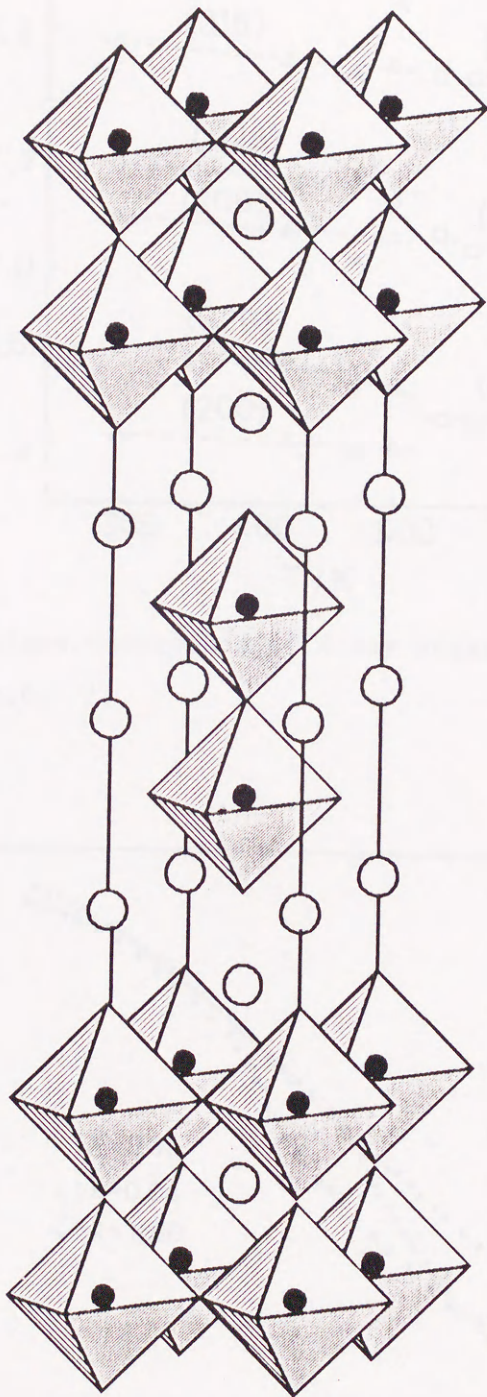


Fig. 4-1. Fundamental crystal structure of  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , (Ln = rare earth elements)



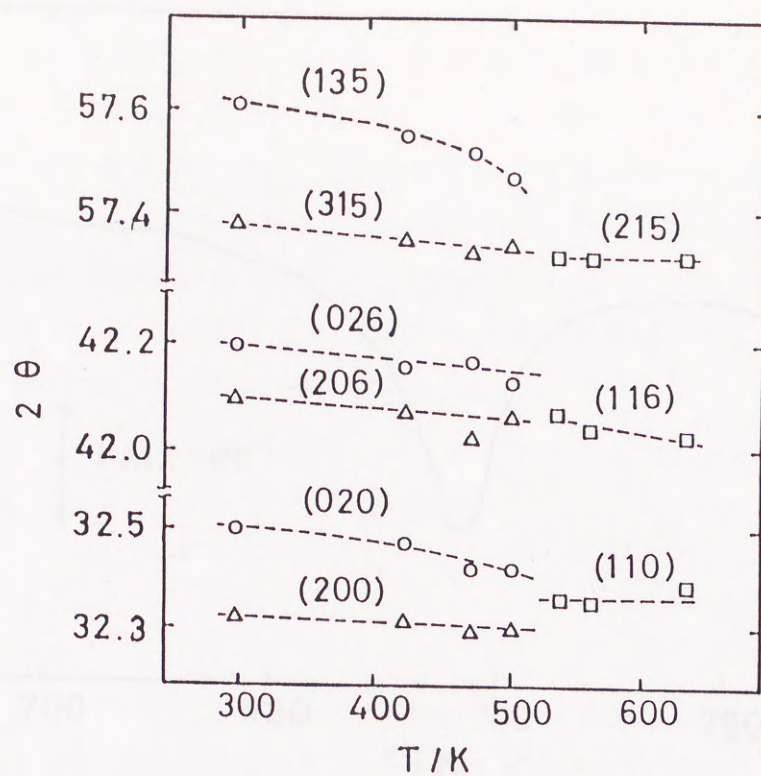


Fig. 4-2. Temperature dependence of X-ray peaks for orthorhombic  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  <sup>(64)</sup>.

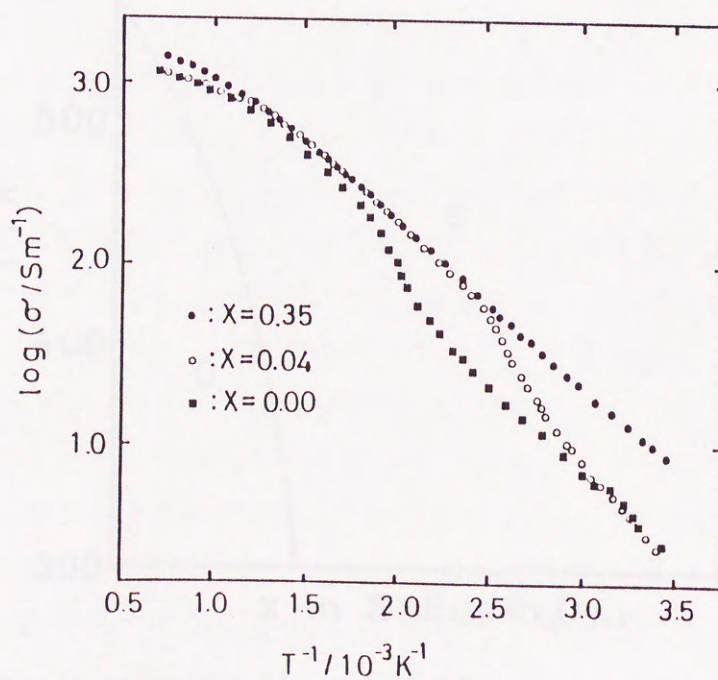


Fig. 4-3. Electrical conductivity vs.  $1/T$  for  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+x}$  <sup>(65)</sup>.



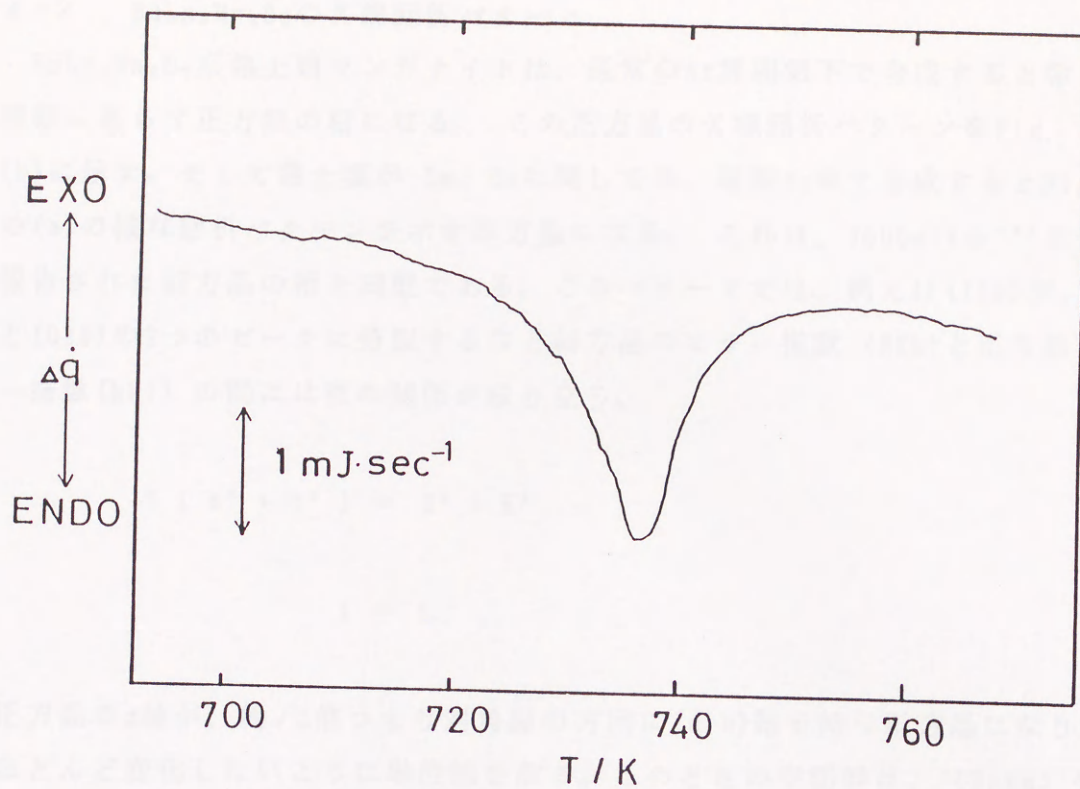


Fig. 4-4. DSC curve for orthorhombic  $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>65)</sup>.

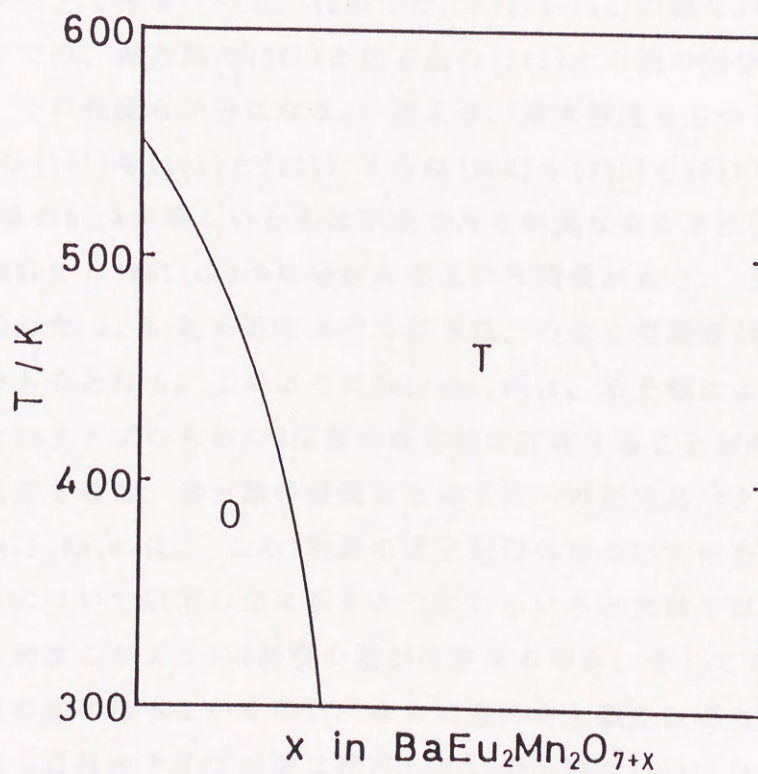


Fig. 4-5. Phase diagram for the nonstoichiometric  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  system<sup>66)</sup>.

O and T denote the Sm-type orthorhombic and tetragonal phases.



#### 4-2 BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>のX線回折パターン

BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>系希土類マンガナイトは、通常のAr雰囲気下で合成すると希土類の種類に寄らず正方晶の相になる。この正方晶のX線回折パターンをFig. 4-6の(b)に示す。そして希土類がSm、Euに関しては、精製Ar中で合成するとFig. 4-6の(a)の様な回折パターンを示す斜方晶になる。これは、Joubertら<sup>31)</sup>によって報告された斜方晶の相と同型である。このパターンでは、例えば(110)が、(200)と(020)の2つのピークに分裂するなど斜方晶のミラー指数(HKL)と正方晶のミラー指数(hkl)の間には次の関係が成り立ち、

$$2(h^2 + k^2) = H^2 + K^2$$

$$l = L$$

正方晶のa軸が、約 $\sqrt{2}$ 倍つまり対角線の方に(a, b)軸を持つ斜方晶になりc軸はほとんど変化しないように単位胞を取る。このときの空間群は、(Fmmm)を最高の対称とするものと思われる。これは通常のJahn-Teller効果による歪によく現われるパターンである。一方、Tb系では、Fig. 4-6(c)の様なパターンを示す。このパターンでの、斜方晶の(HKL)と正方晶の(hkl)との間の関係は、2つのピークに分裂し、その強度も半分になる。例えば、最大強度をもつ(105)が、(105)と(015)にまた(101)も(101)と(011)さらに(200)も(200)と(020)に分裂することなど、正方晶のhとkが等しいときは不変であるが異なるときは正方晶の(hkl)が、斜方晶で(HKL)と(KHL)の2つに分かれるという関係があり、正方晶のa軸方向に少しずつ歪んだa、b軸を取るような斜方晶、つまり空間群が最高対称度の場合、(Immm)のものとなる。このようにBaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、希土類によってSm、EuのタイプのものとTbタイプのものの2種類の斜方晶が存在することが明確になった。一方、正方晶のものは、希土類の種類によらず同一の正方晶パターンを示す。現在、斜方晶のBaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>は、この3種類の希土類以外については合成されておらず本研究でこれについて以下の節に示すようにいろいろと実験を試みた。そして、希土類により何故このように2種類の歪が存在するのか、そしてこれら2種類の歪の関連性はどの様になっているのか、さらに他の希土類ではどちらの歪になるのか、そしてこれら以外のタイプの歪は存在しないのか等については、今の所まったく不明として残っている問題である。



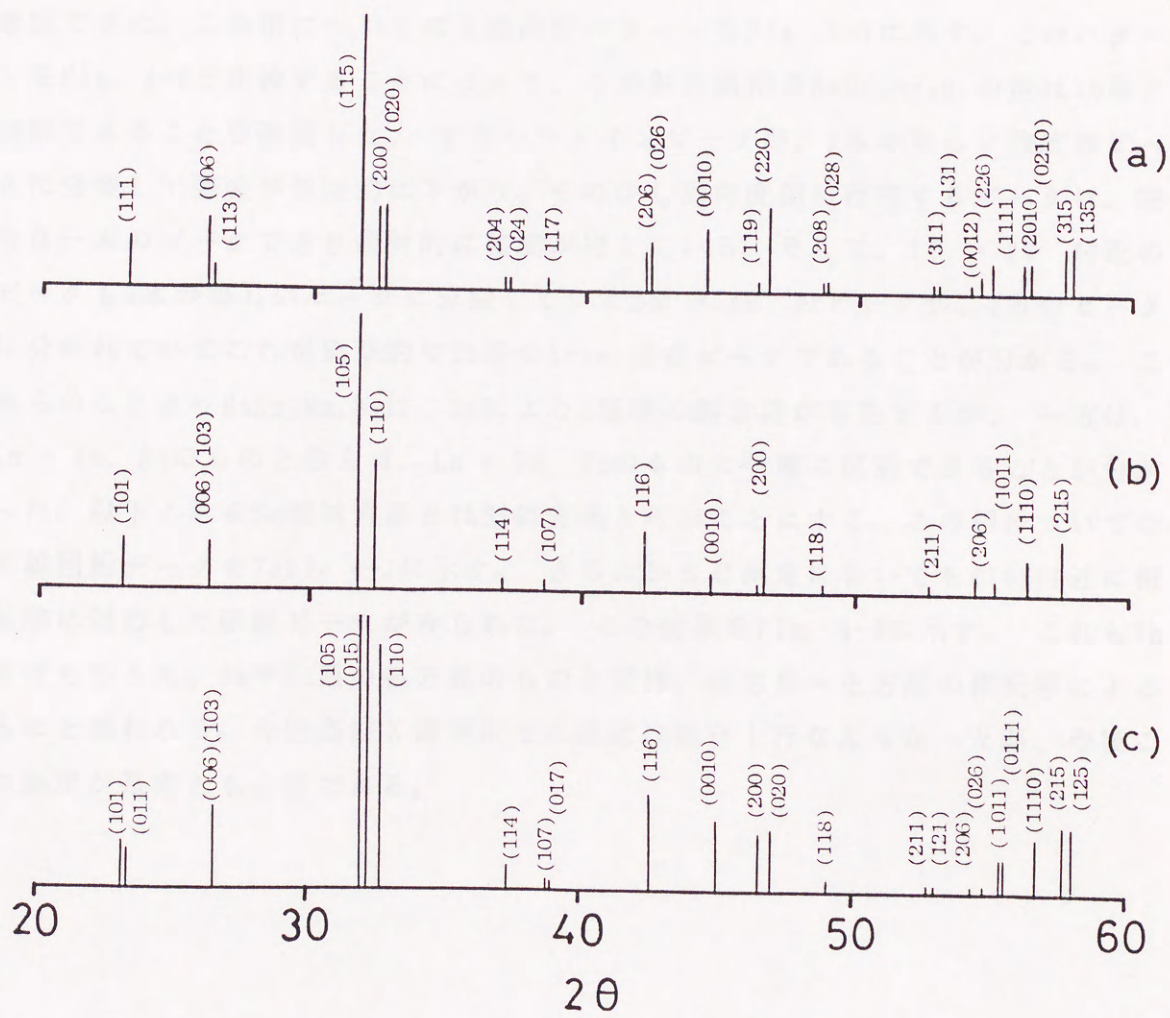


Fig. 4-6. X-ray patterns of  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . (a): Sm and Eu-type orthorhombic phase. (b): Tetragonal phase. (c): Tb-type orthorhombic phase.



### 4-3 結果及び考察

#### 4-3-1 斜方晶系 $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相の合成と相転移の発見

$\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の斜方晶相の合成に関しては、合成時の雰囲気（酸素分圧）のコントロールが厳しくこれまでに合成に成功したという報告はなかったが、本研究において初めて斜方晶の単一相の合成に成功した。したがって、この相も合成時の雰囲気によって斜方晶と正方晶の両方の相が出現することが分かった。正方晶については、前述のM. N. Deschizeaux CheruyとJ. C. Joubert<sup>3,1)</sup>らが生成を確認しているが酸素分圧を比較的低くし、合成すると斜方晶に歪むことが実験的に確認できた。この相についてのX線回折パターンをFig. 4-7に示す。このパターンをFig. 4-6と比較することによって、この斜方晶相の $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の歪はTb系と同類であることを確認した。すなわちメインピークが、2本の等しい強度のピークに分裂して強度が相対的に下がり、その少し高角度側に存在するピークは、完全な一本のピークであり相対的に強度が増している。そして、 $2\theta = 23^\circ$  付近のピークも2本の等しいピークに分裂していて $2\theta = 46^\circ$  のピークが、2本のピークに分かれていてこれが典型的なTb系のX-ray回折ピークであることが分かる。これらのことより $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ は、Lnにより2種類の斜方晶が存在するが、一方は、 $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ のものと他方は、 $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ のものに明確に区別できることが分かった。以下これをSm型斜方晶とTb型斜方晶と呼ぶことにする。この相についてのX線回折データをTable 4-1に示す。さらにDSC測定においても670K付近に相転移に対応した吸熱ピークがみられた。この結果をFig. 4-8に示す。これもTb系はもちろん、SmやEu系の斜方晶のものと同様、斜方晶～正方晶の相転移によるものと思われる。今回高温X線回折での確認は都合上行なえなかったが、今後この測定が是非とも必要である。



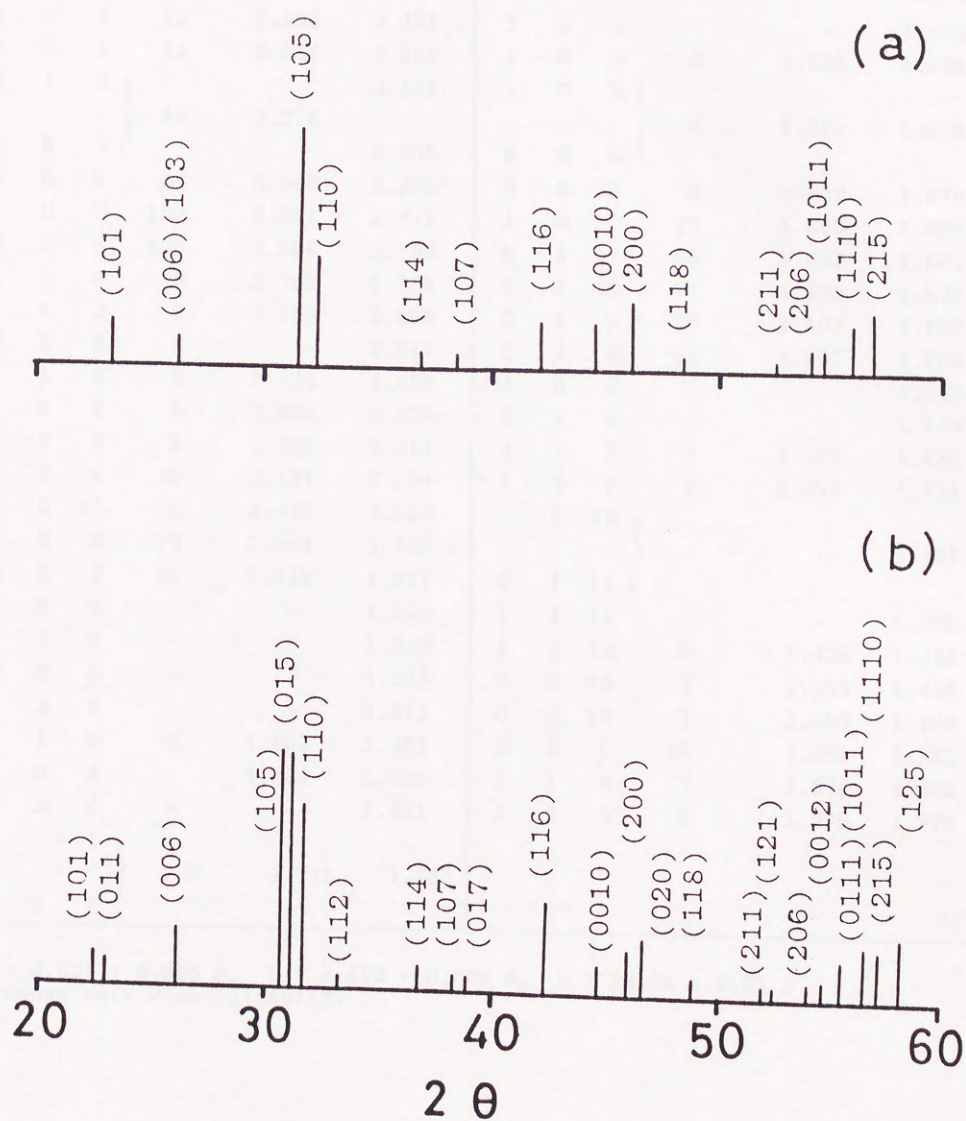


Fig. 4-7. X-ray diffraction patterns of  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . (a): tetragonal phase. (b): orthorhombic phase.



Table 4-1. The diffraction data of orthorhombic  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  at room temperature.

h	k	l	I/I <sub>0</sub> (%)	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	h	k	l	I/I <sub>0</sub> (%)	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)
1	0	1	13	3.852	3.851	2	1	3	-	-	1.695
0	1	1	11	3.824	3.828	2	0	6	6	1.696	1.694
0	1	3	11	3.376	3.388	1	2	3	5	1.691	1.688
1	0	3			3.368	0	2	6			
0	0	6			3.360	0	0	12	6	1.682	1.678
1	0	5	100	2.811	2.811	1	0	11	13	1.659	1.659
0	1	5	100	2.805	2.799	0	1	11	13	1.657	1.657
1	1	0	78	2.765	2.764	1	1	10	21	1.628	1.628
1	1	2	2	2.655	2.655	2	1	5	20	1.607	1.607
0	0	8	-	-	2.517	1	2	5	27	1.601	1.600
1	1	4	9	2.424	2.423	2	0	8	-	-	1.547
1	0	7	5	2.323	2.320	0	2	8	-	-	1.540
0	1	7	5	2.313	2.314	2	1	7	3	1.498	1.496
1	1	6	39	2.134	2.134	1	2	7	3	1.492	1.491
0	0	10	13	2.015	2.014	1	0	13	-	-	1.439
2	0	0	19	1.964	1.962	0	1	13			
0	2	0	23	1.947	1.947	1	1	14	-	-	1.438
1	0	9	-	-	1.943	1	1	12	5	1.435	1.434
0	1	9	-	-	1.940	2	0	10	7	1.405	1.405
2	0	2	-	-	1.926	0	2	10	7	1.400	1.400
0	2	2	-	-	1.911	2	2	0	10	1.382	1.382
1	1	8	6	1.862	1.861	2	1	9	7	1.379	1.380
2	0	4	-	1.824	1.828	1	2	9	5	1.376	1.376
0	2	4	-	-	1.861						
2	1	1	5	1.738	1.737						
1	2	1									

a = 3.924 + 0.005 Å, b = 3.893 + 0.005 Å, c = 20.14 + 0.02 Å  
 - shows very weak intensity.



#### 4-1-2 熱分析による相転移

図4-8に、 $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の 10 K 以下での熱化熱流を DSC の熱流計で測定した結果を示す。この図は、この物質の相転移の熱化熱流を  $\sim 0.1 \text{ mJ} \cdot \text{sec}^{-1}$  のスケールで示す。この図の縦軸は、熱化熱流の方向を示す。熱化熱流は、熱流計の出力電圧に比例する。この図の横軸は、温度  $T$  (K) である。この図は、この物質の相転移の熱化熱流を示す。この図の縦軸は、熱化熱流の方向を示す。熱化熱流は、熱流計の出力電圧に比例する。この図の横軸は、温度  $T$  (K) である。

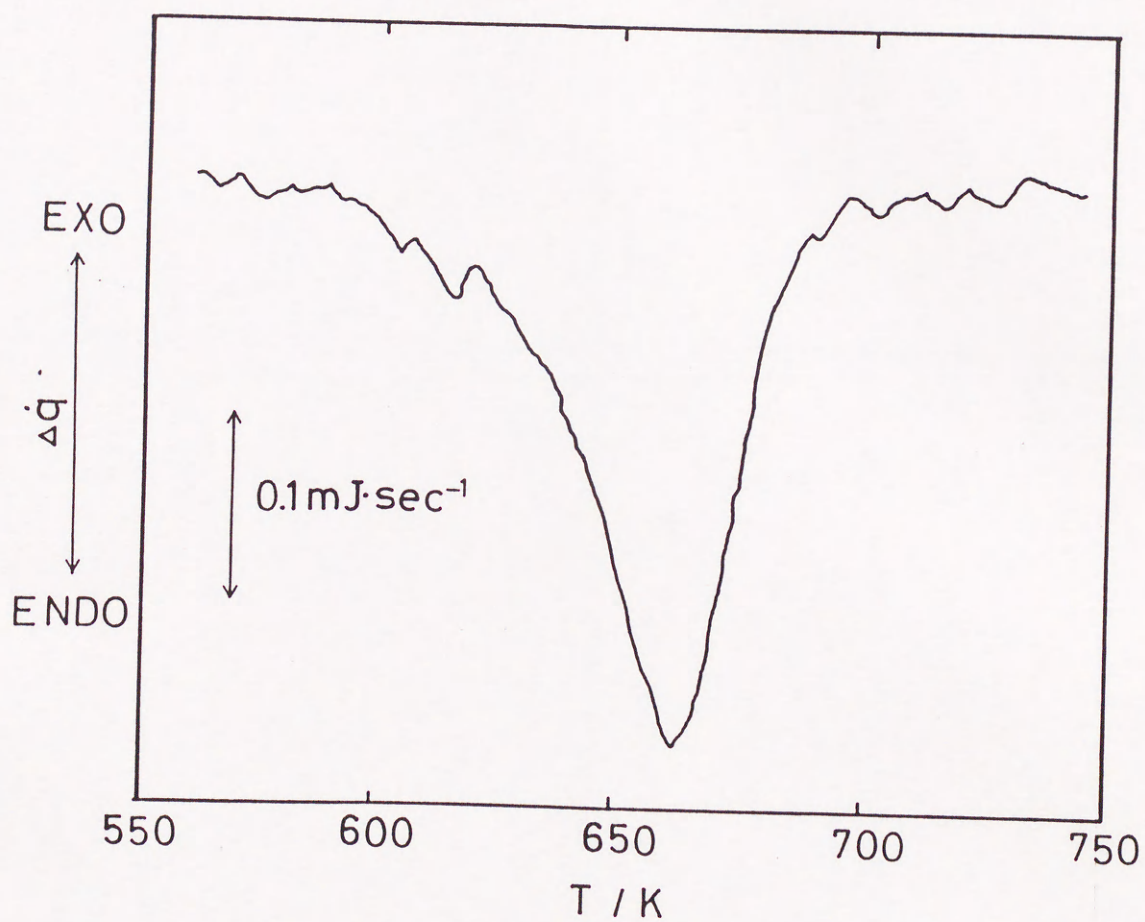


Fig. 4-8. DSC curve for the orthorhombic  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



#### 4-3-2 低温での磁化曲線

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の 100K 以下での磁化曲線を  $\pm 50\text{kOe}$  の磁場供給し測定を行なった。正方晶の試料と斜方晶の試料の磁化曲線をそれぞれ Fig. 4-9 ~ Fig. 4-12 に示す。それぞれの系において 5K での磁化曲線は高磁場側で、供給磁場に磁化が比例せずその勾配が多少小さくなってきている様であるが、この現象は、低温、高磁場側でスピンの向きが磁界の方向に向けられ易くなるためである<sup>35)</sup>。しかしながら、50 kOe の供給磁場でも飽和せず磁場の増減に対して磁化が可逆的に変化していることなどからこの温度においても本質的には常磁性である。



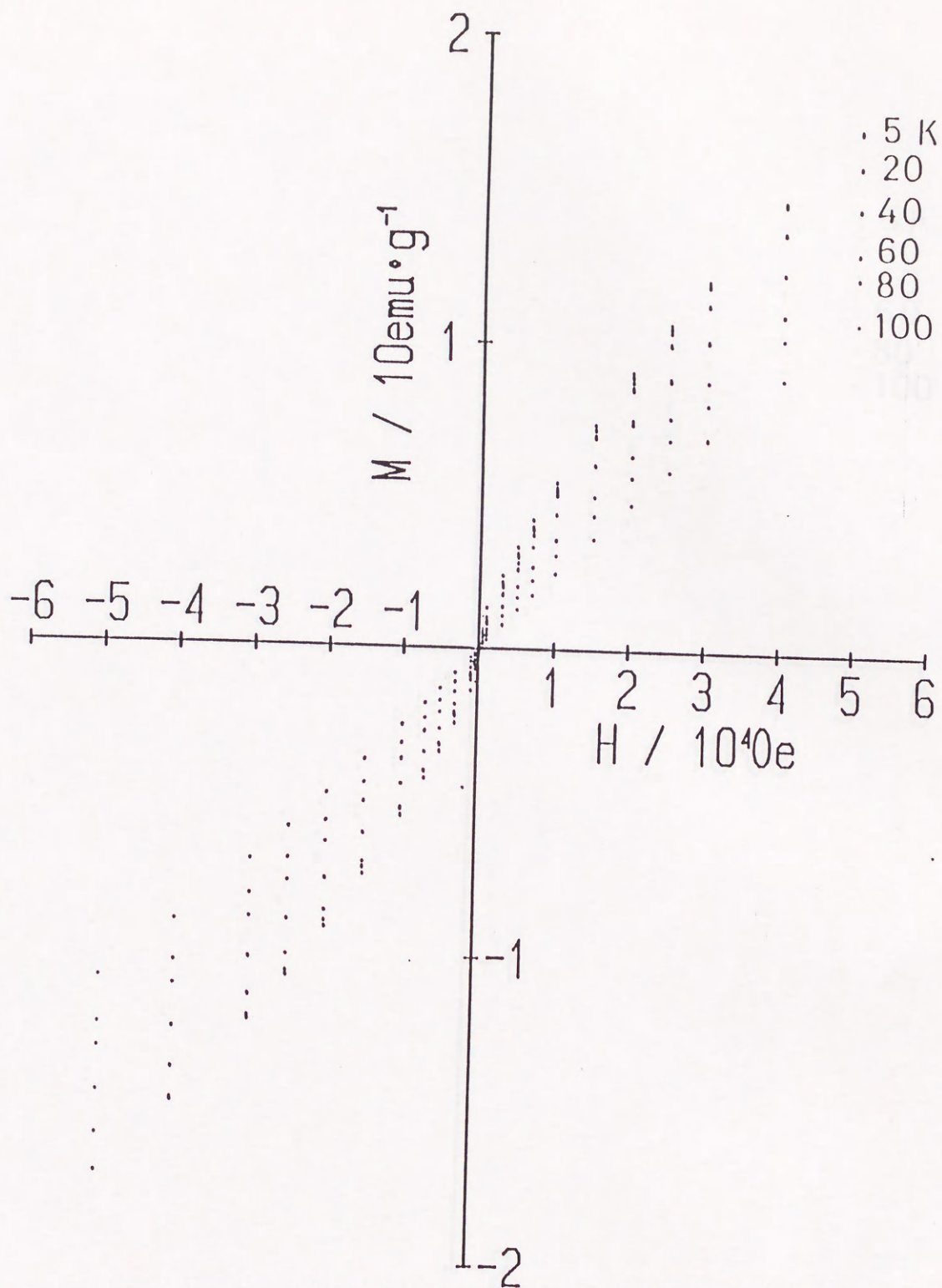


Fig. 4-9(a). Magnetization curve of orthorhombic  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 100K.



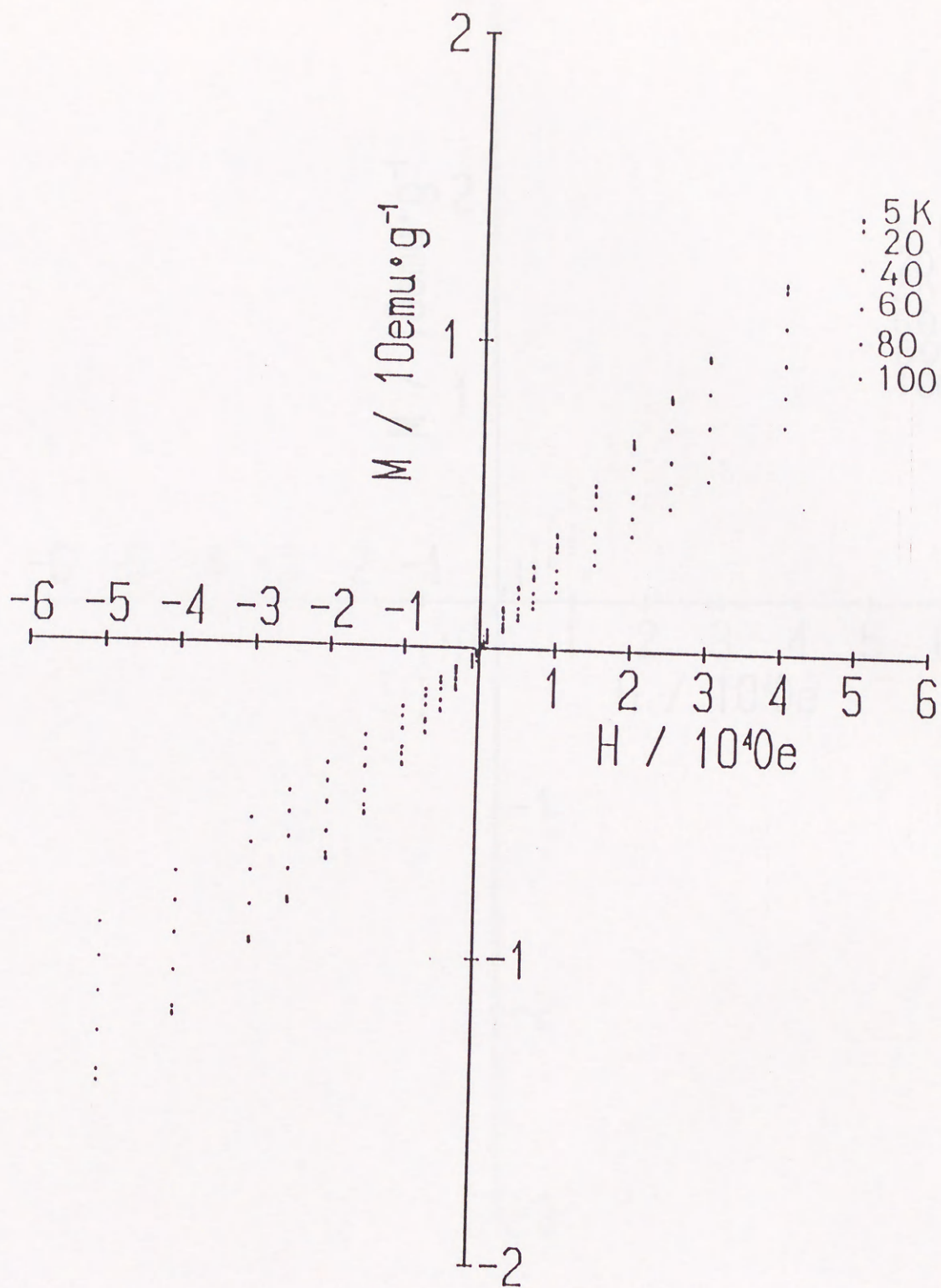


Fig. 4-9(b). Magnetization curve of tetragonal  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 100K.



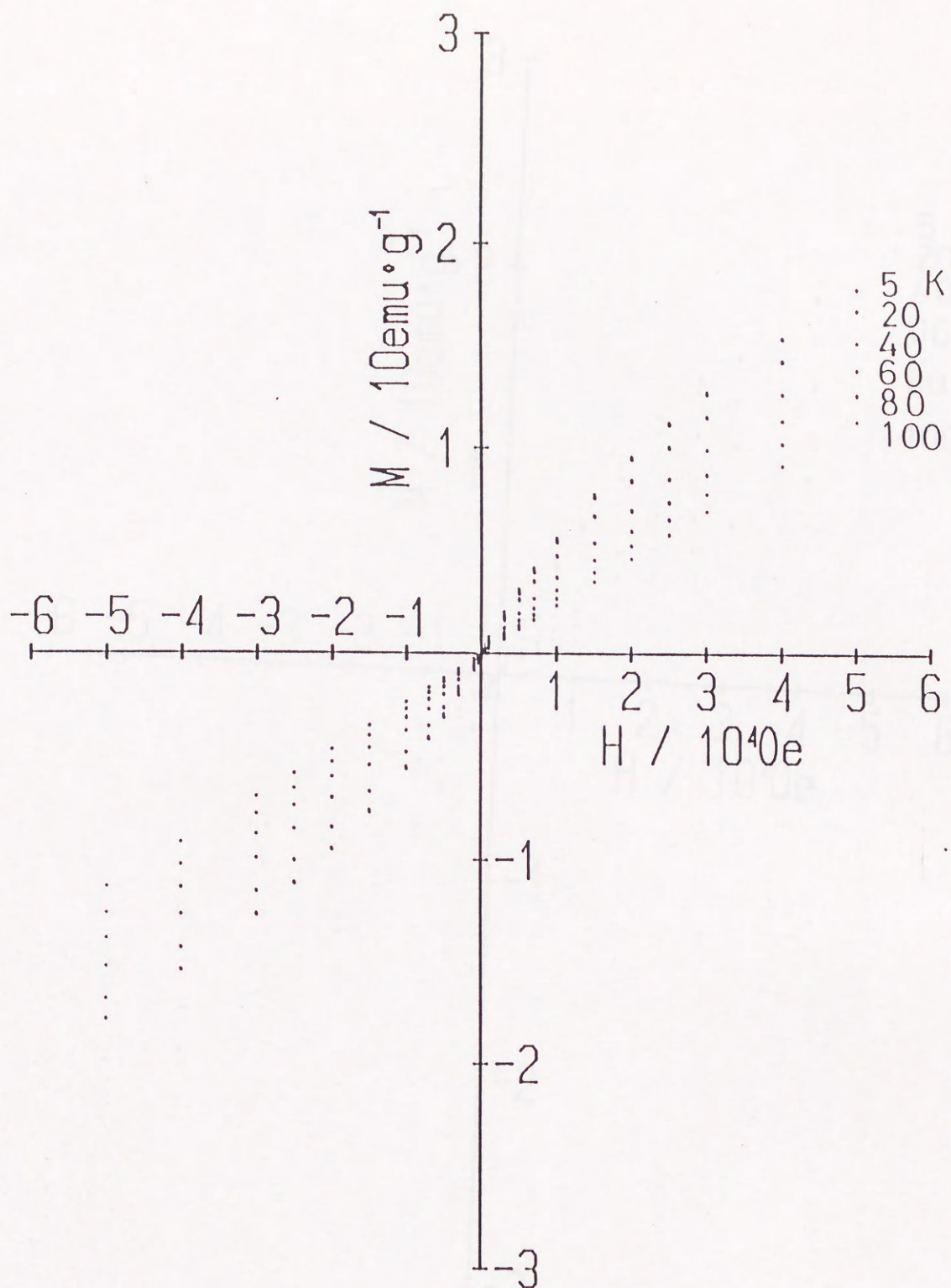


Fig. 4-10(a). Magnetization curve of orthorhombic  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 100K.



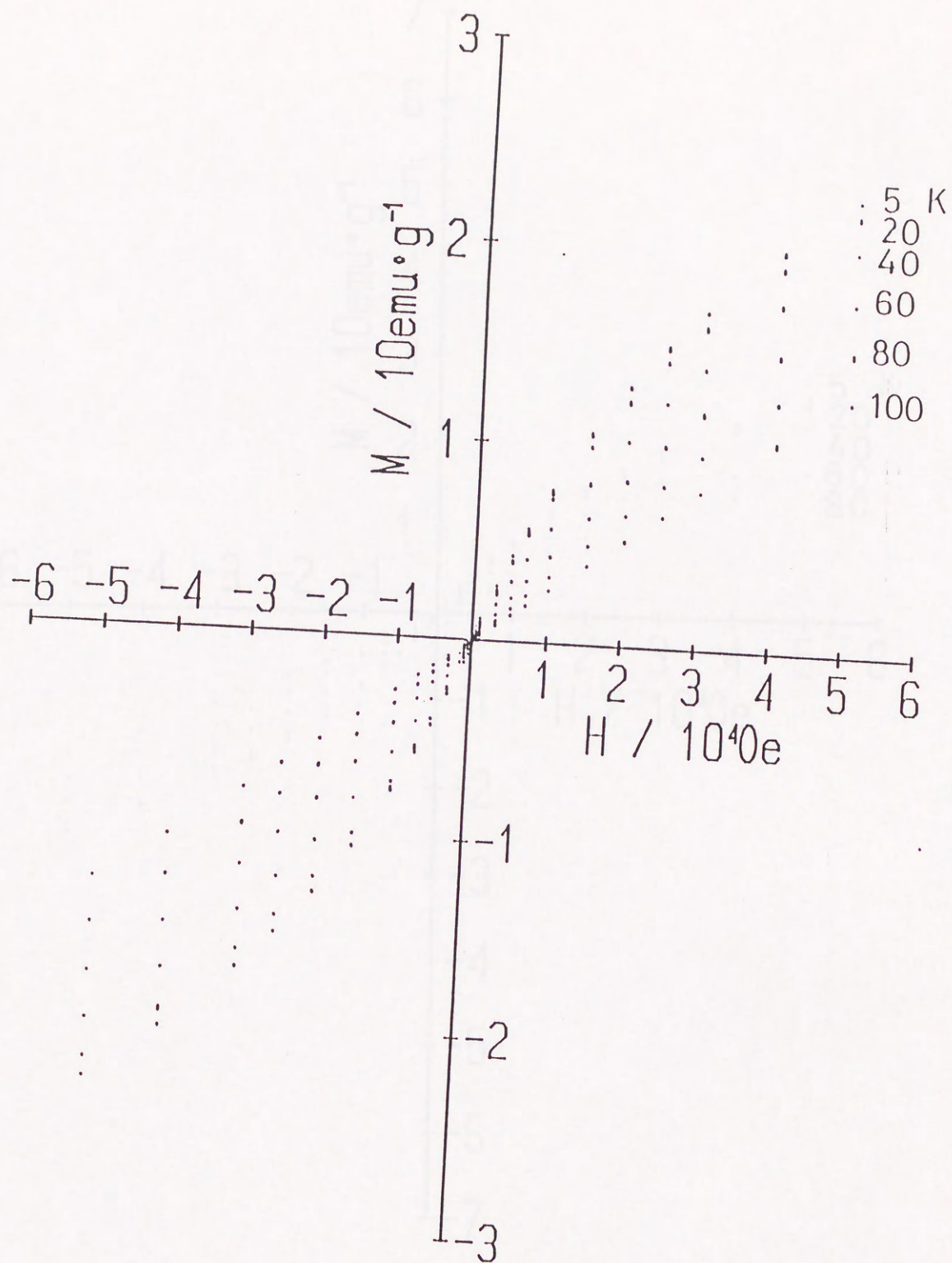


Fig. 4-10(b). Magnetization curve of tetragonal  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 100K.



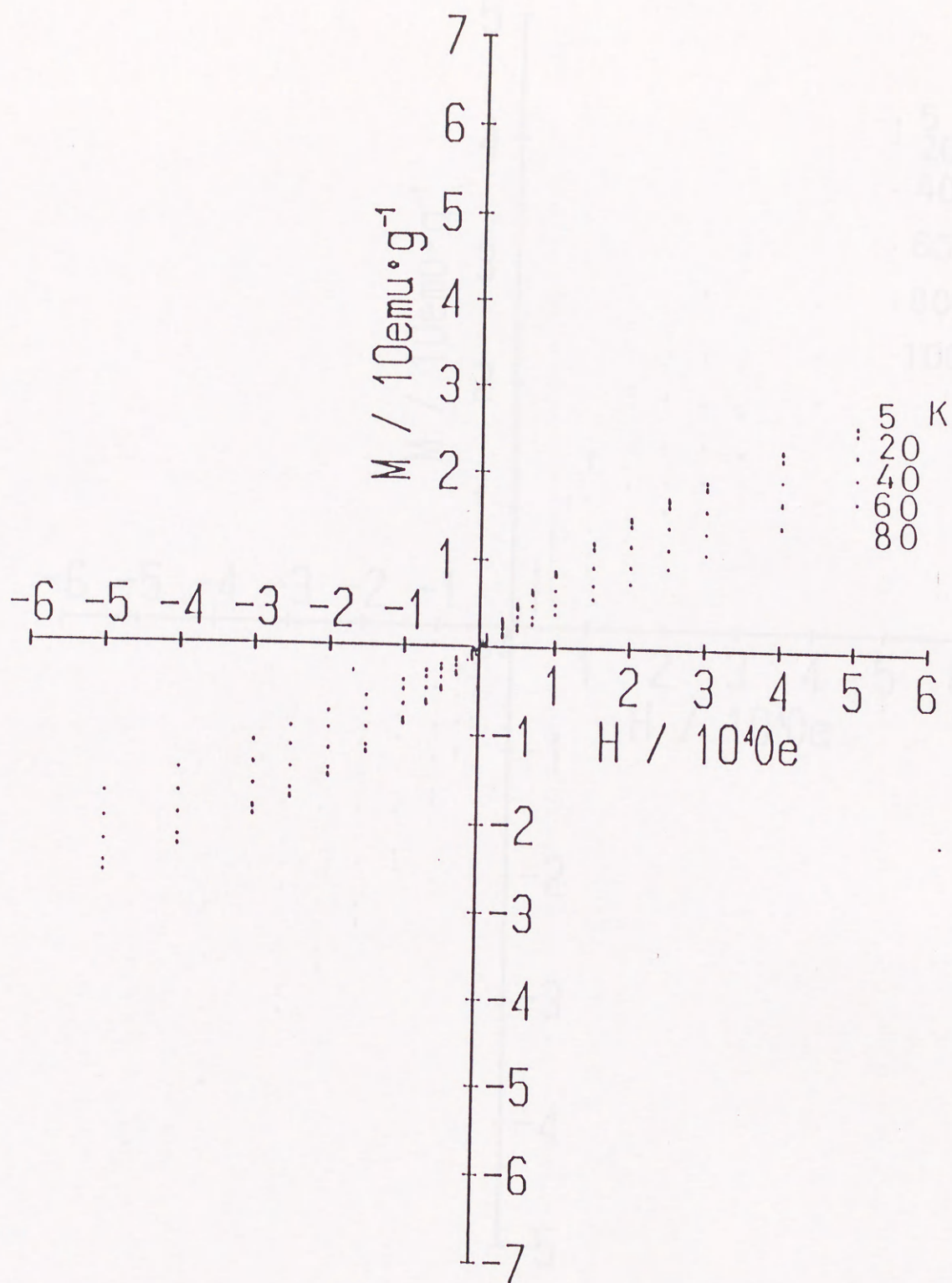


Fig. 4-11(a). Magnetization curve of orthorhombic  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 80K.



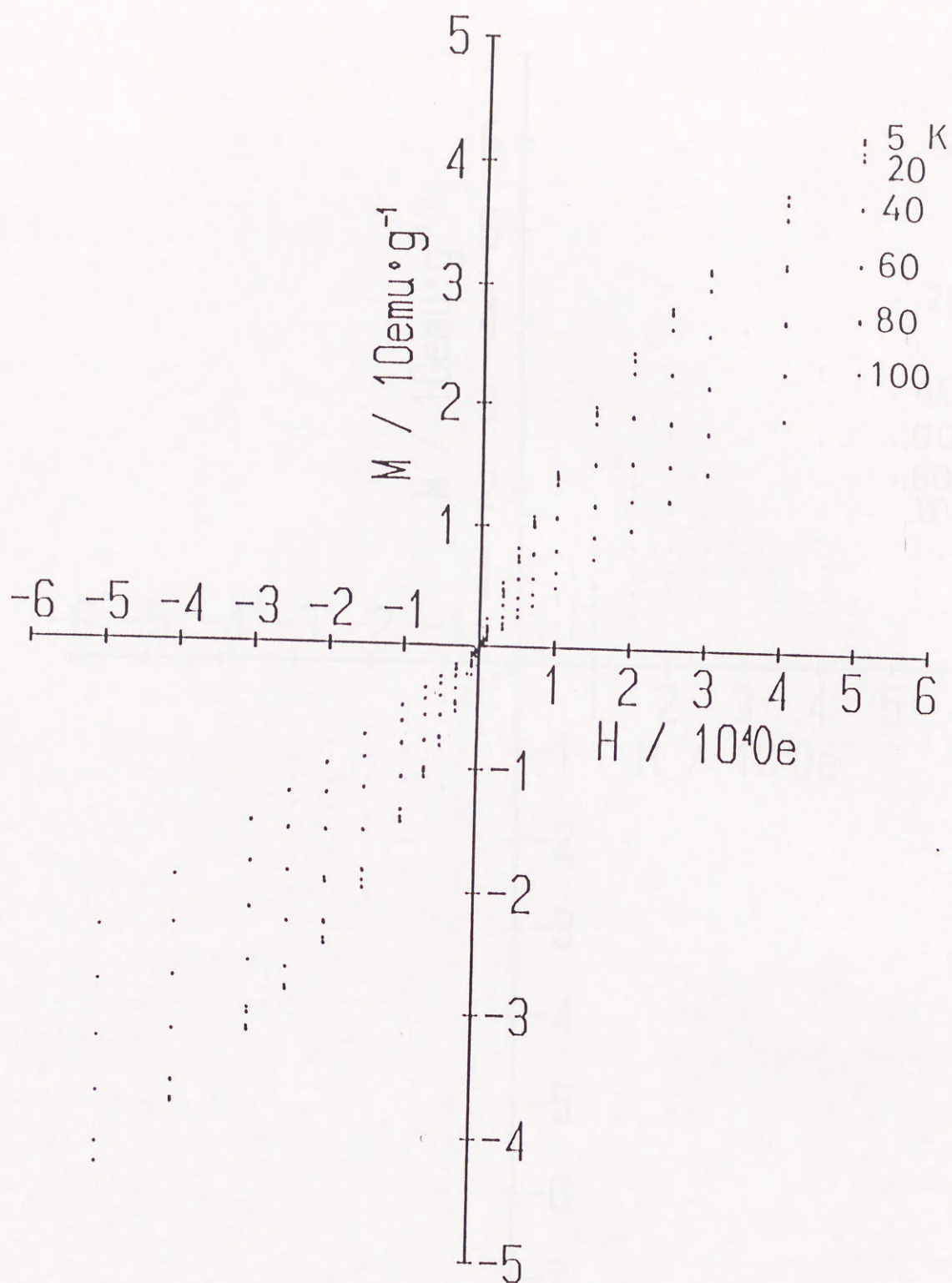


Fig. 4-11(b). Magnetization curve of tetragonal  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , below 100K.



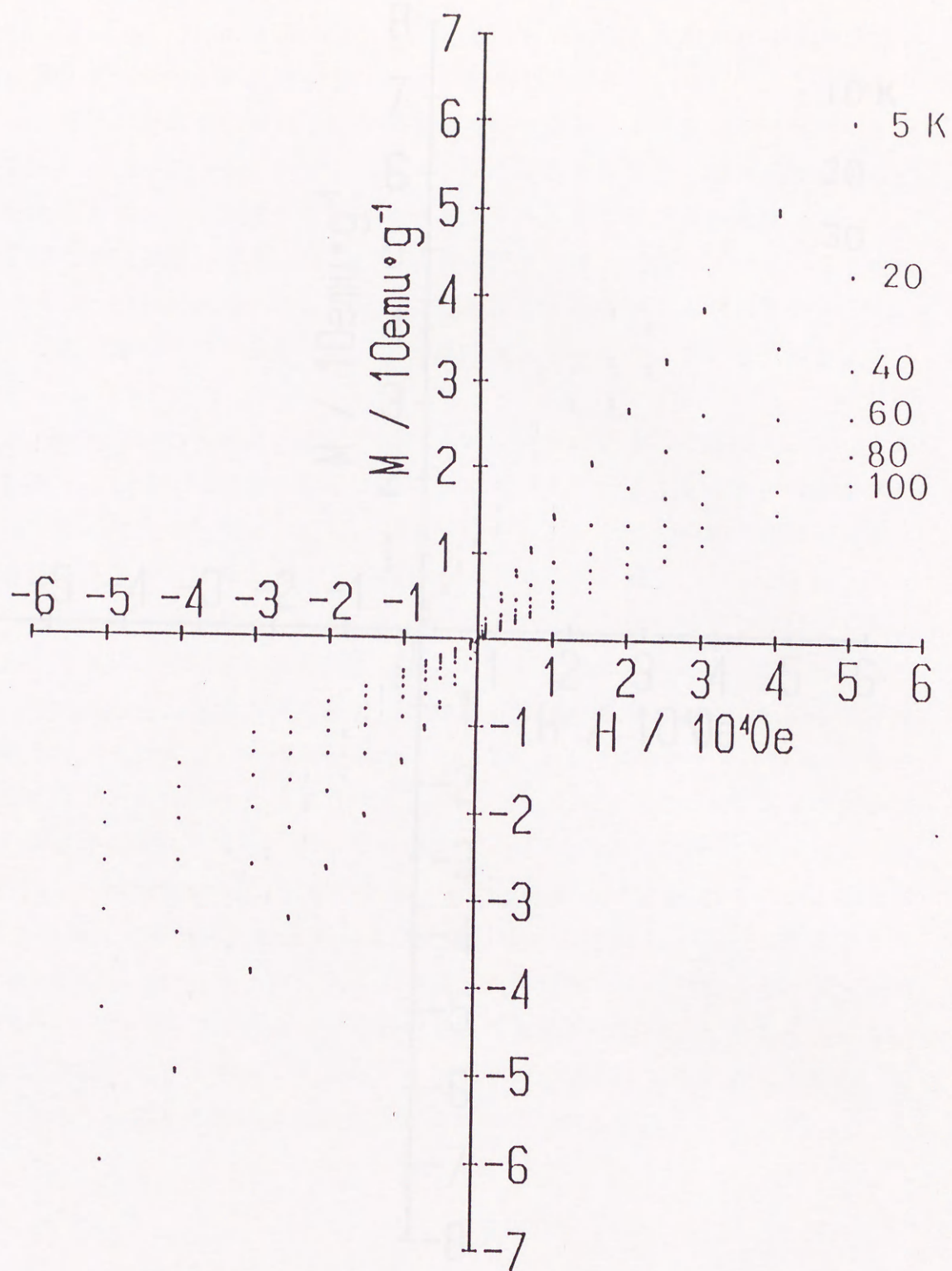


Fig. 4-12(a). Magnetization curve of orthorhombic  $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 100K.



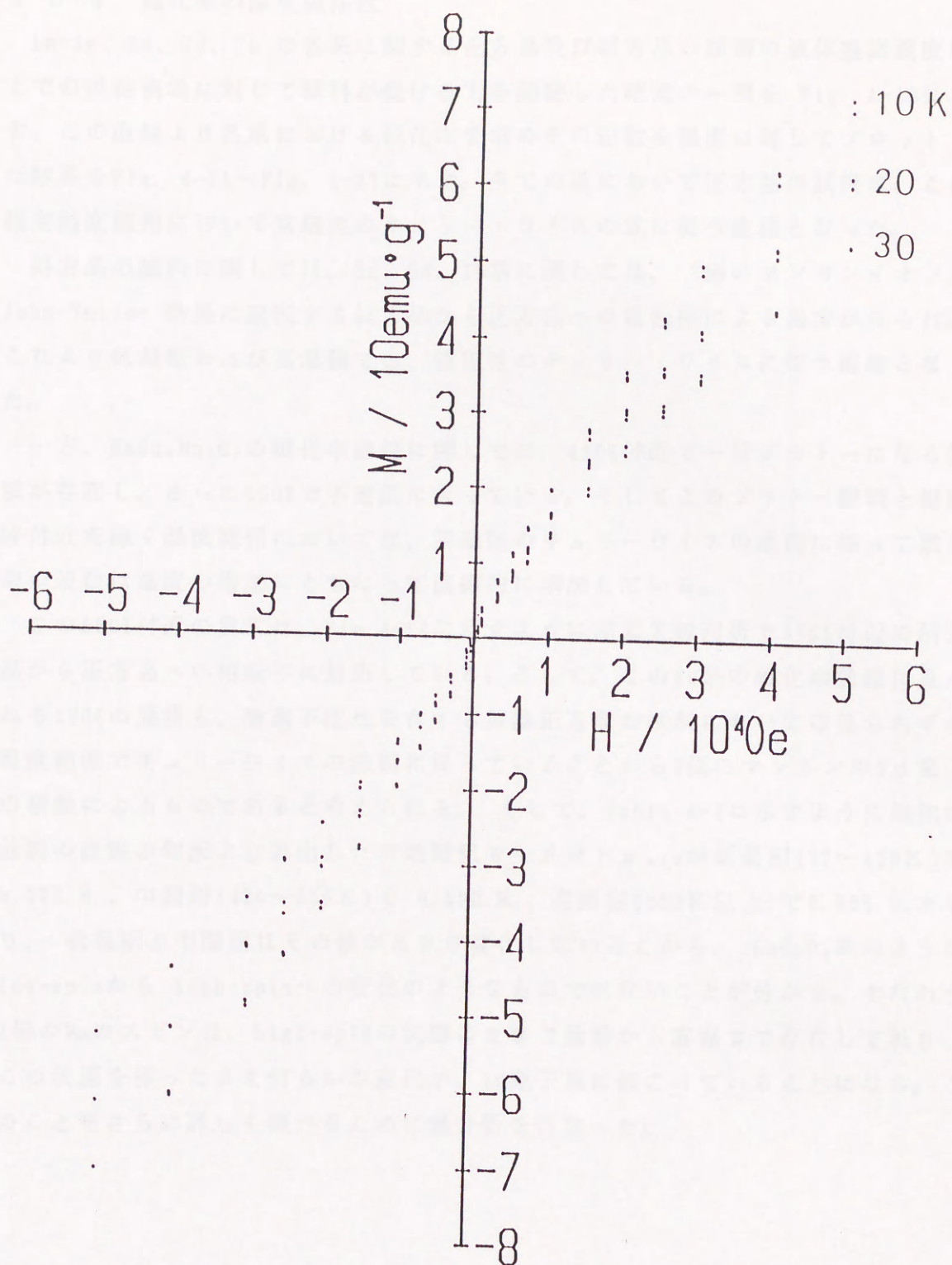


Fig. 4-12(a). Magnetization curve of tetragonal  $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  below 30K.



#### 4-3-3 磁化率の温度依存性

$\text{Ln}=\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$  の各系に関する正方晶及び斜方晶の試料の液体窒素温度以上の供給磁場に対して試料が受ける力を測定した結果の一例を Fig. 4-13に示す。この直線より各系における磁化率を求めその逆数を温度に対してプロットした結果を Fig. 4-14～Fig. 4-17に示す。全ての系において正方晶の試料は、この測定温度範囲において常磁性のキュリー・ワイスの式に従う直線となった。

斜方晶の試料に関しては、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 系に関しては、3価のマンガンイオンの Jahn-Teller 効果に起因する斜方晶から正方晶への相転移による異常がみられ、これより低温側および高温側では、常磁性のキュリー・ワイスに従う直線となった。

一方、 $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の磁化率曲線に関しては、420K付近で一旦プラトーになる領域が存在し、さらに550Kで不連続になっている。そしてこのプラトー領域と相転移付近を除く温度範囲においては、常磁性のキュリーワイスの法則に従って磁化率の逆数は温度の増加にともなって直線的に増加している。

この550K付近の異常は、Fig. 4-18に示すように高温 X 線回折で550K付近の斜方晶から正方晶への相転移に対応している。そして、このEu系の磁化率曲線に見られる420Kの異常も、酸素不定比を有する室温正方晶の試料においては見られず全温度範囲でキュリーワイスの法則に従っていることから3価のマンガンの3d電子の挙動によるものであると考えられる。そして、Table 4-2に示すように磁化率曲線の直線の勾配より算出した有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}$ が低温相(77～420K)で9.30B.M.、中間相(420～550K)で9.49B.M.、高温相(550K以上)で8.66B.M.となり、低温相と中間相はその値があまり変化しないことから、 $\text{LaCoO}_3$ 系のような low-spin から high-spin への変化のようなものではないことが分かる。すなわち3価のMnのスピンは、high-spinの状態のままで低温から高温まで存在しており、この状態を保ったまま何らかの変化が、3d電子系に起こっていることになる。このことをさらに詳しく調べるために熱分析を行なった。



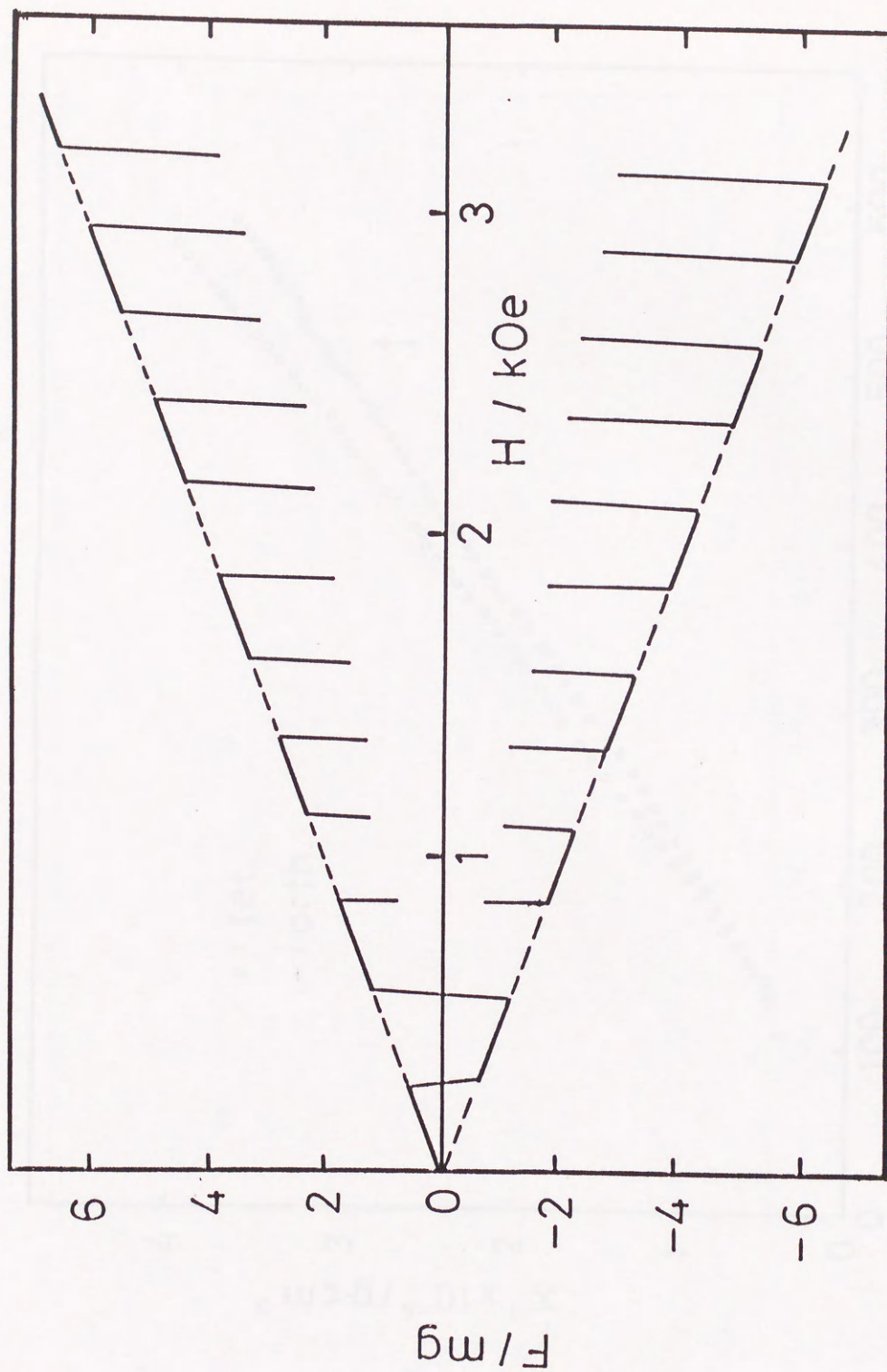


Fig. 4-13. Magnetic field dependence of force for  $BaSm_2Mn_2O_7$  at 273K.



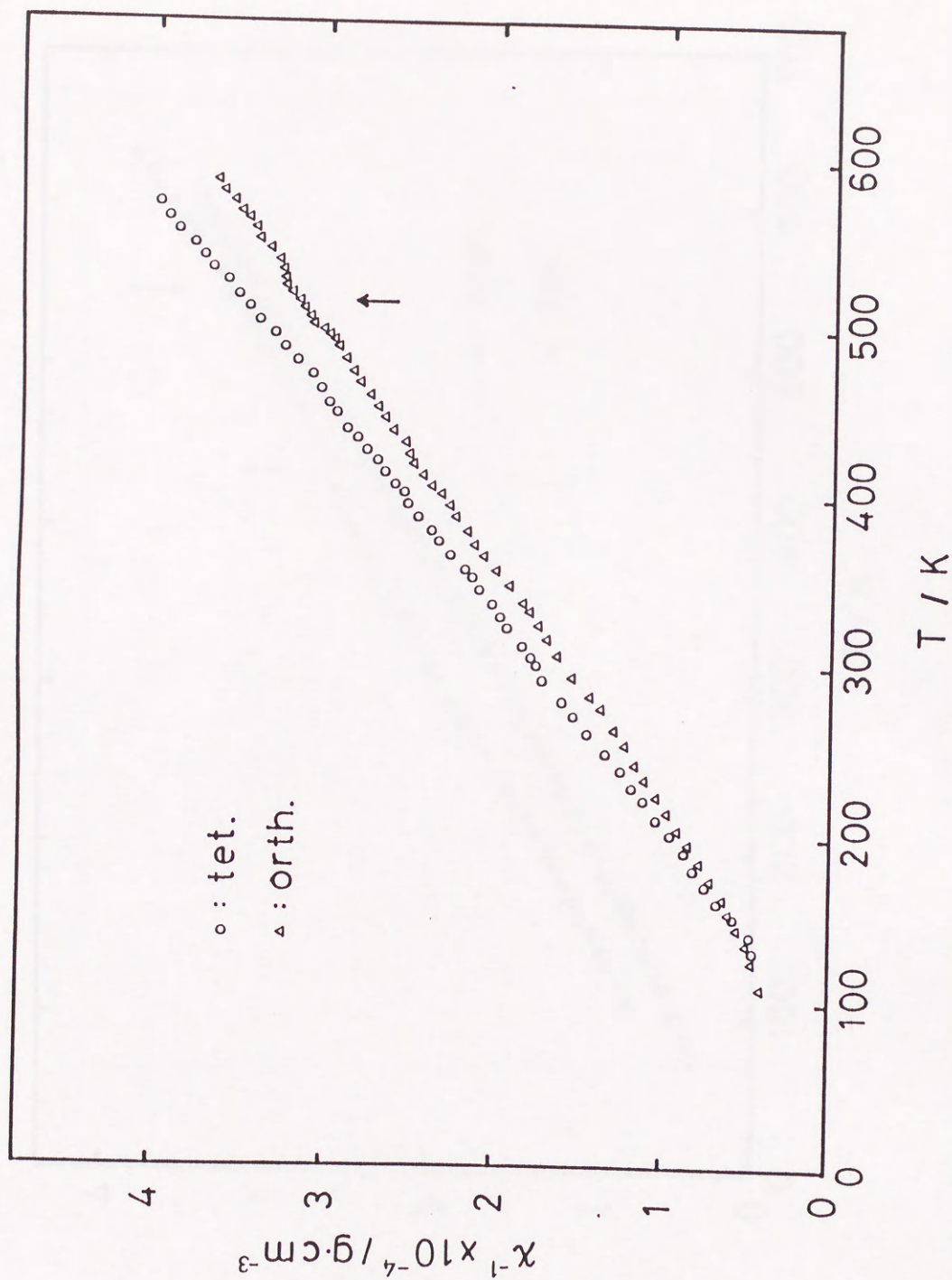


Fig. 4-14. Variation of the inverse magnetic susceptibility with temperature for the orthorhombic and tetragonal phases of  $\text{BaSm}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



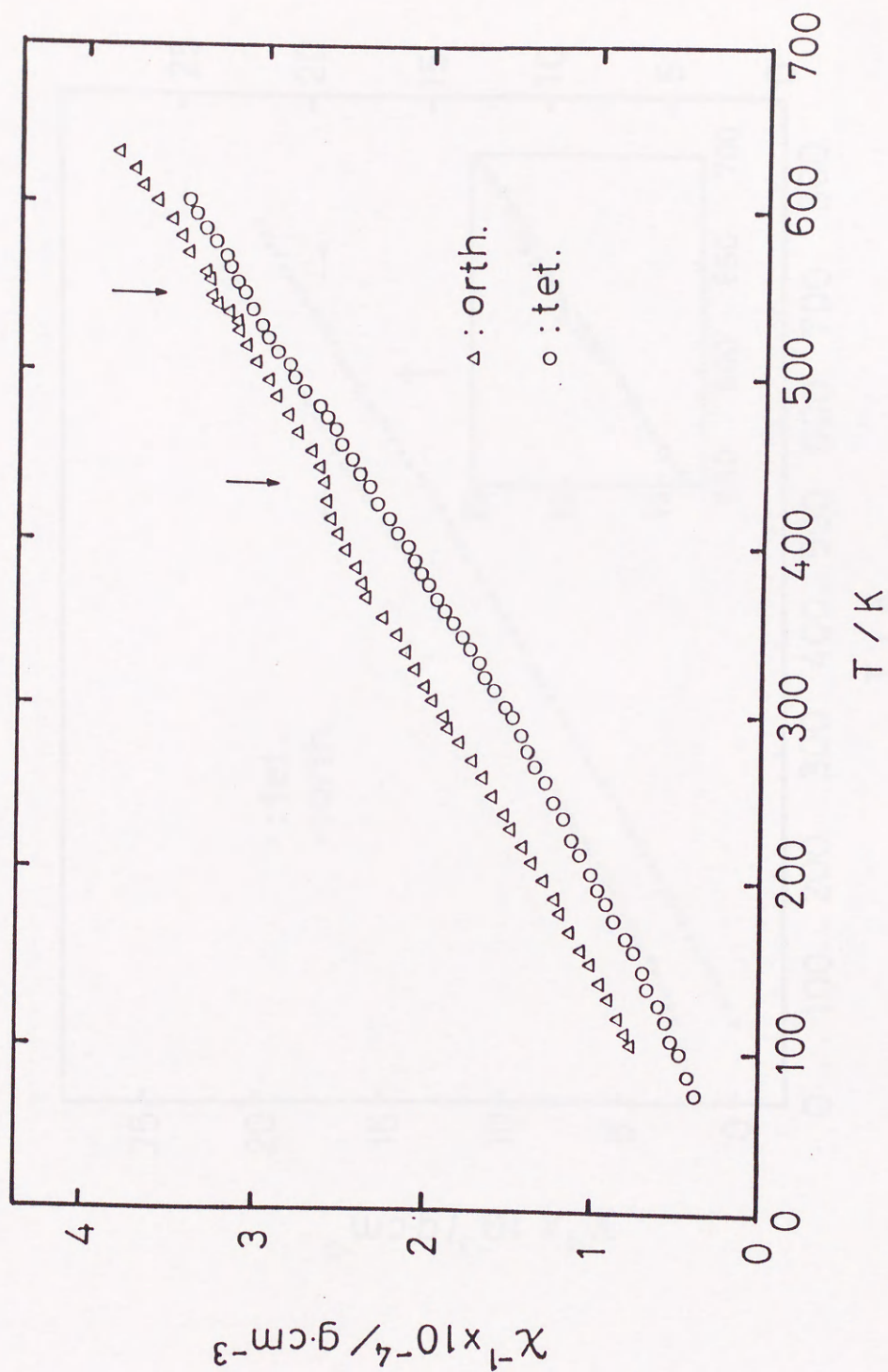


Fig. 4-15. Variation of the inverse magnetic susceptibility with temperature for the orthorhombic and tetragonal phases of  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



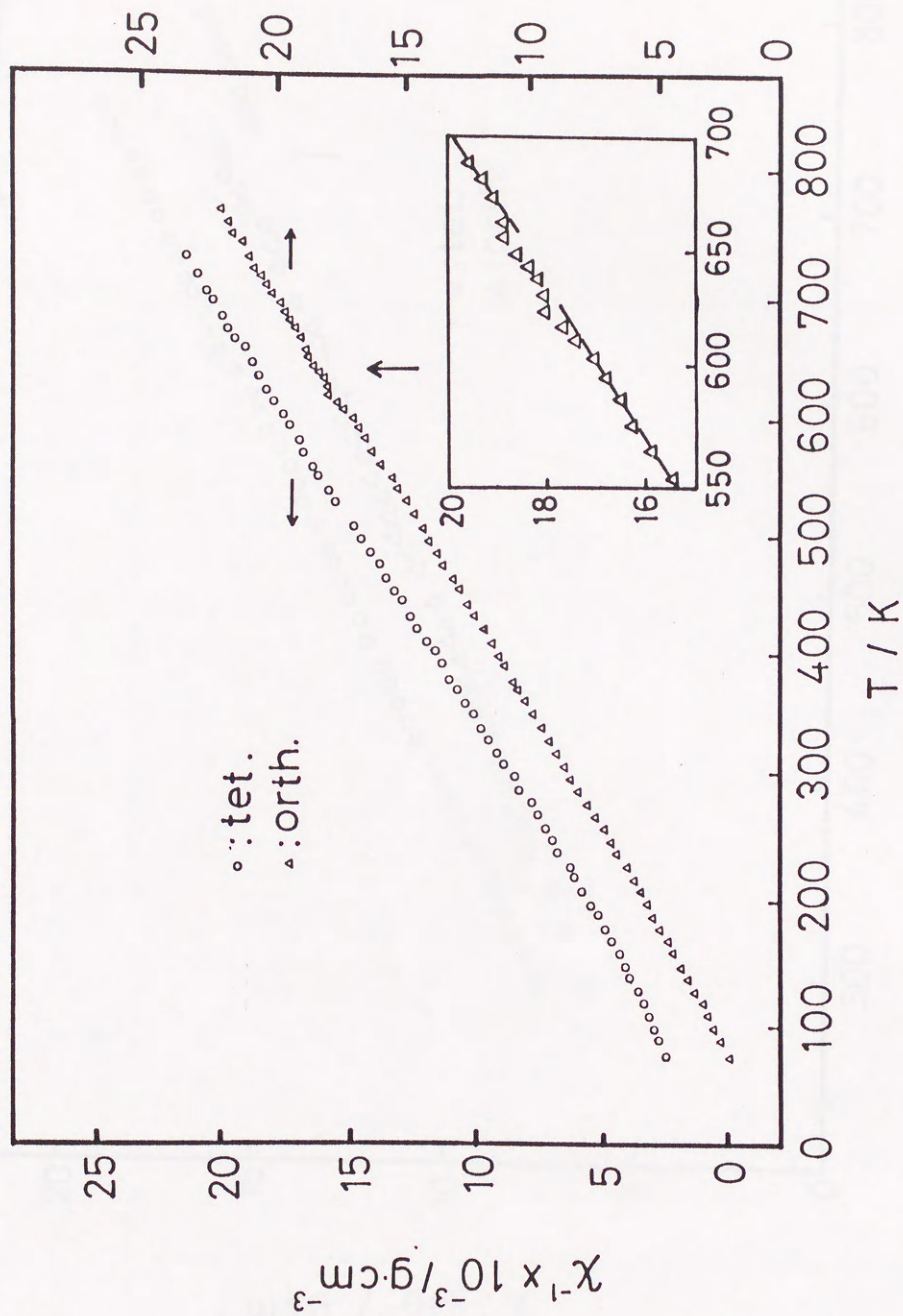


Fig. 4-16. Variation of the inverse magnetic susceptibility with temperature for the orthorhombic and tetragonal phases of  $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



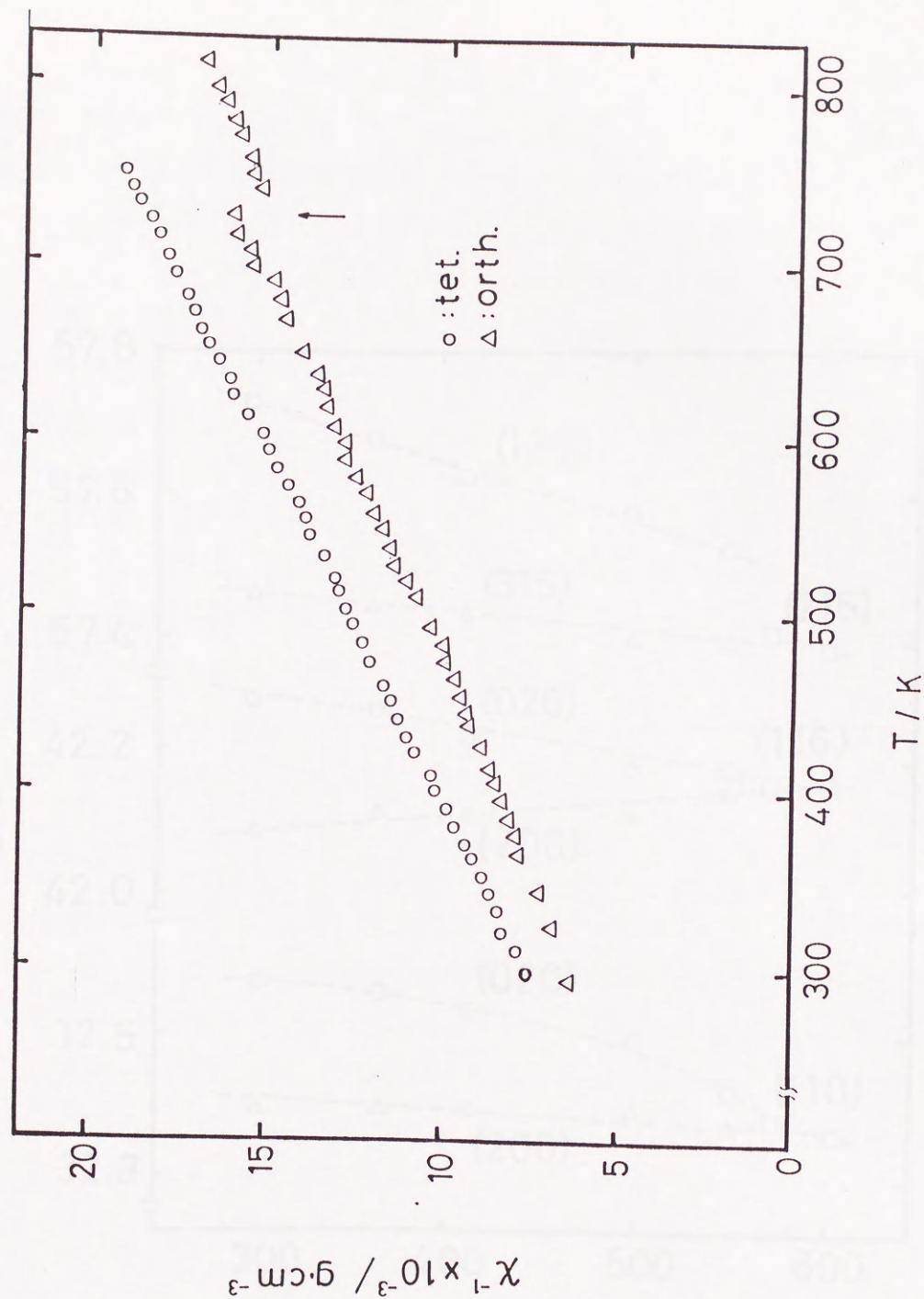


Fig. 4-17. Variation of the inverse magnetic susceptibility with temperature for the orthorhombic and tetragonal phases of  $\text{BaTb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



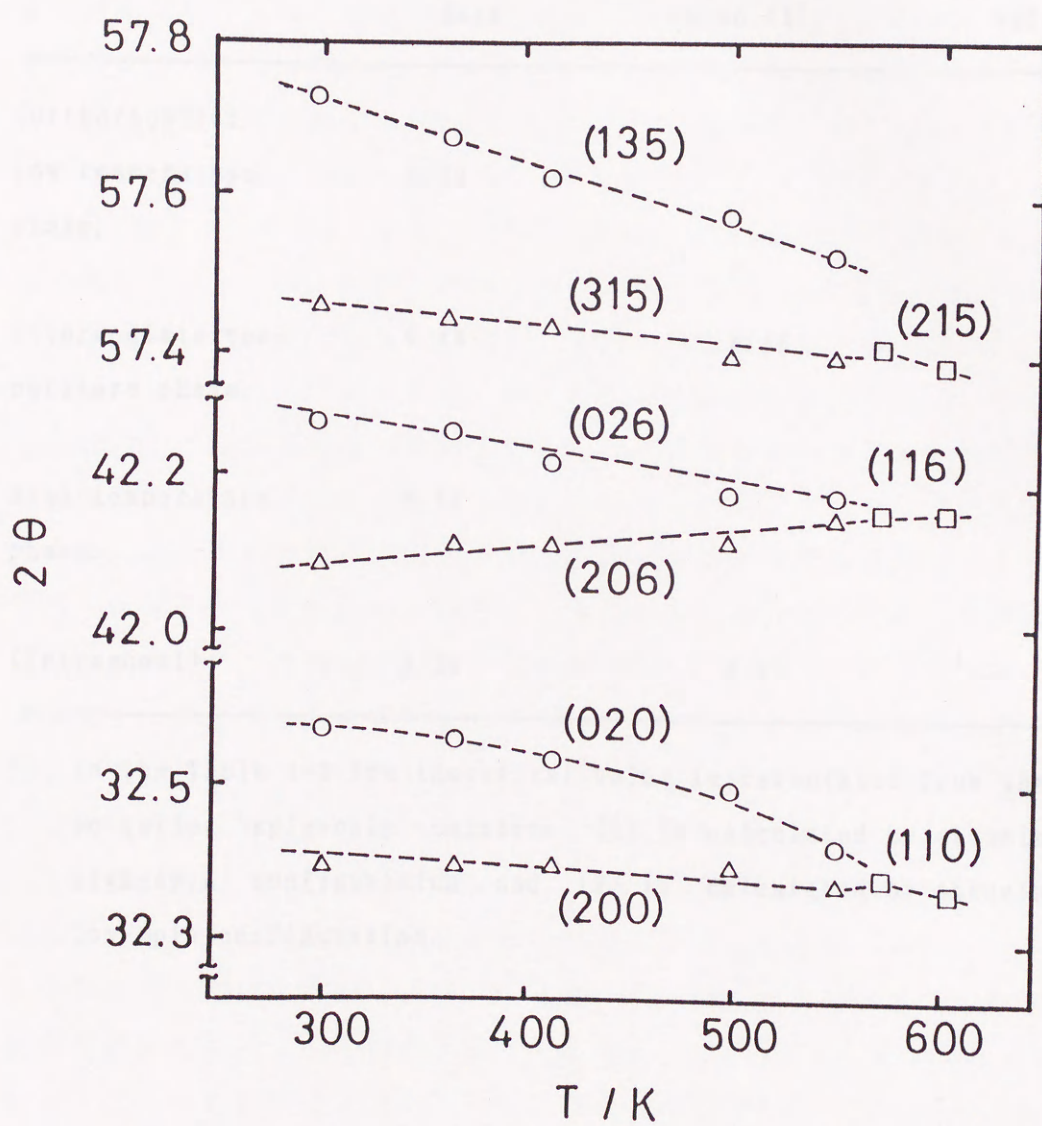


Fig. 4-18. Temperature dependence of X-ray peaks for orthorhombic  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



Table 4-2. Effective magnetic moment of  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

	Experimental data.	Theoretical* value (1).	Theoretical* value (2).
(Orthorhombic)			
low temperature phase.	9.30		
intermediate tem- perature phase.	9.49	8.56	8.07
high temperature phase.	8.66		
(Tetragonal)	9.20	8.20	7.88

\*) In the Table 4-2 the theoretical value is calculated from the so-called 'spin-only' equation. (1) is calculated by assuming high-spin configuration and (2) is calculated by assuming low-spin configuration.



この試料についてDSCで測定した結果をFig. 4-19に示す。550K付近での相転移にともなう大きい吸熱ピークに比較すると小さいが420K付近に再現性良く吸熱ピークがみられ、これが磁化率曲線での420K付近の異常に対応している。

これらの事実から室温Sm型斜方晶と高温の正方晶との間にもう一つ中間相が存在することは間違いなさそうである。この中間相について一つの可能性として室温でのSm型の斜方晶と高温での正方晶の中間領域にTb型の斜方晶の存在が考えられる。この可能性を確かめるために室温でSm型の斜方晶をとる試料を1270K、精製Ar中で十分に平衡にした後、氷点に急冷した極めて定比に近い試料を調整しX線回折測定を行った。その結果をFig. 4-20の(c)に示す。本来Sm型の斜方晶(b)に特徴的なピークである(111)とメインピークの(115)などのいくつかのピークがブロードになり強度が減少し2本に分かれかけ、特に $46^\circ$ の(220)は2本に分かれている。一方、2本に分裂している(200)と(020)が、シャープな大きい強度の1本の(110)になっている。また、 $42^\circ$ の(206)と(026)も1本の(116)になっている。この回折パターンは、Sm型ではなく明らかにTb型<sup>3,3)</sup>の斜方晶のパターンである。この事実より前述の可能性すなわち、室温でSm型斜方晶の空間群(Fmmm)になっていたものが、420K付近で一旦、Gd, Tb型斜方晶の空間群(Immm)になり、そして550K以上で高温正方晶の空間群(I4/mmm)になるということを実証できた。すなわち、一般にSm型の斜方晶もTb型の斜方晶も室温において、完全な結晶相を得るためには上述の酸素不定比性の問題の他に高温での反応物の室温までの冷却の方式に大きく依存するため、高温より冷却すると高温での状態が、凍結した相が出現するわけで、高温安定の正方晶の相がもしくは、そのすぐ下の相(もし存在するなら)が出現するはずである。通常Jahn-Teller型の相転移は電子軌道の配向性の変化による転移であり、いわゆるマルテンサイト型といわれていて、無拡散転移なので転移の速度は比較的速いと考えられている。したがってLaMnO<sub>3</sub>などでは1273Kから、室温へ急冷しても常に室温安定の斜方晶が出現する。それ故、高温正方晶が一旦斜方晶になる速度は速いと考えられるが、これがもう一度さらに低い温度で室温安定相に転移するときには、それほど速くないならば、この中間相が急冷処理により出現するはずである。そしてDSCでの熱測定において、420K付近での熱量変化が小さいのは、Sm型とTb型斜方晶の対称性がX線回折のパターンでは大きいようであるが実際には、僅かであるためであると考えられる。これが、BaEu<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の急冷実験と磁化率異常、熱異常を説明するものと考えられる。つまりJahn-Teller型の歪方に2種類あり、この2種類間の転移は正方晶からどちらかの斜方晶への歪に比較して遅い速度の物と思われる。



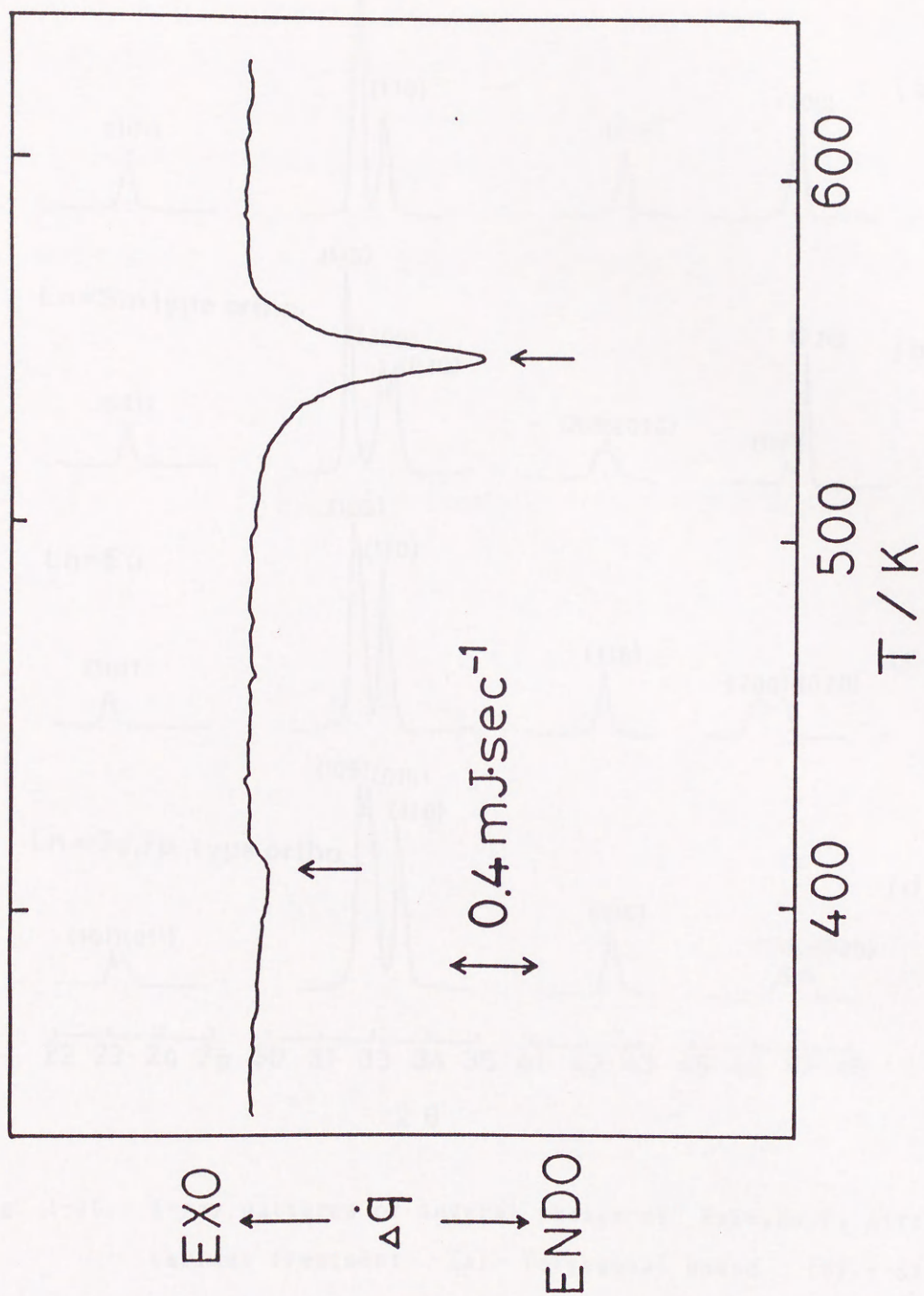


Fig. 4-19. DSC curve for the orthorhombic  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



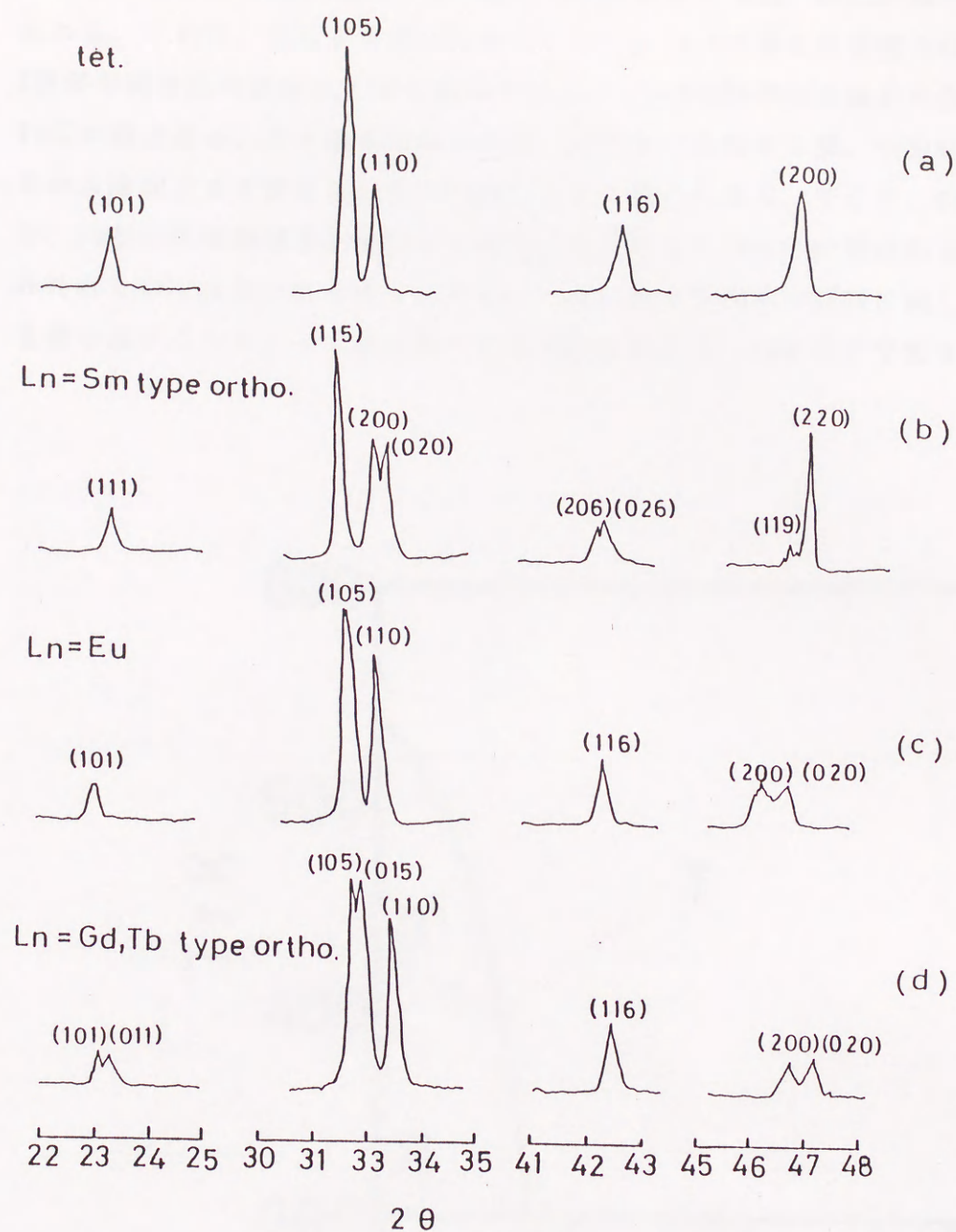


Fig. 4-20. X-ray patterns of several phases of  $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  after the various treatment. (a): Tetragonal phase. (b): Starting material of usual (Sm-type) orthorhombic phase. (c): Another type of distortion for the specimen after annealed under low oxygen pressure at 1273 K and rapidly cooled. (d) Standard patterns for the Tb-type orthorhombic distortion.



#### 4-3-4 BaEu<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の状態図

以上の結果よりEu系に関して状態図を考案すると Fig. 4-21の様になると考えられる。これは、これまで考えられていたFig. 4-5の様な状態図とは少し異なり、2種類の斜方晶の存在をうまく説明できる。この2種類の斜方晶系の存在について、Tb型の斜方晶は、本来準安定相であり、高温より冷却する際、十分に平衡を保ちながら冷却すると安定なSm型のFmmmになると考えられる。そして、Gd及びTb系では、Tb型の存在領域が比較的広い範囲で存在するためにこの型の斜方晶の生成がみられたのではないかと考えられる。一方、Gd及びTb系の試料に対しても熱処理を繰り返すことによって安定相であるSm型の斜方晶への変化が予想される。

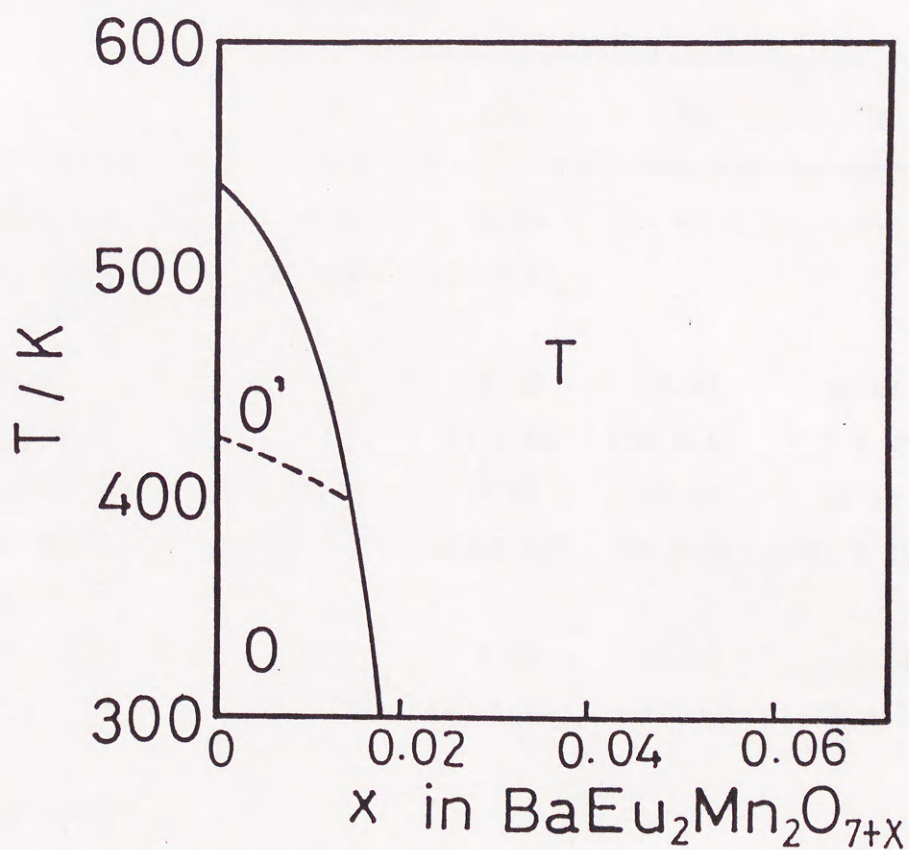


Fig. 4-21. Proposed phase diagram for the nonstoichiometric BaEu<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system. O, O' and T denote the normal (Sm-type) orthorhombic, another type of orthorhombic (Tb-type) and tetragonal phases.



#### 4-3-5 有効磁気モーメント

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) の各系の磁化率曲線の勾配より求めた有効磁気モーメント、および、漸近キュリー温度  $\theta$  を Table 4-3 に示す。各系の斜方晶試料の相転移の前後での有効磁気モーメントの値はあまり変化せずスピン・オンリーと仮定して算出した値とほぼ一致した。このことより、 $\text{Mn}^{3+}$  の d 電子は high-spin 状態になっていることが分かる。

また漸近キュリー温度が、正の値を示したことより反強磁性的な相互作用は存在しないことも分かる。

Table 4-3. Effective magnetic moment and paramagnetic Curie temperature in  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

Ln	Sm	Eu	Gd	Tb
orthorhombic (Sm-type) phase	8.62 (77.9 K)	9.30 (24.3 K)	-	-
orthorhombic (Tb-type) phase	-	9.49 (8.1 K)	13.31 (15.9 K)	15.68 (12.3 K)
high temperature tetragonal phase	8.50 (95.7 K)	8.66 (94.6 K)	13.18 (19.7 K)	15.10 (101.2 K)
tetragonal phase	8.18 (58.1 K)	9.20 (27.4 K)	13.35 (23.1 K)	15.28 (3.8 K)
theoretical value (orthorhombic)	7.27	8.56	13.19	15.39
(tetragonal)	6.89	8.19	12.99	15.39



#### 4-3-6 相転移温度についての他の手法との比較

磁化率測定によって得られた相転移温度と他の手法によって得られたものとを比較した結果をFig. 4-22に示す。各手法によって得られた相転移温度の値はほぼ一致した。また、2種類の斜方晶歪について各々で希土類元素の原子番号が増えるにしたがって相転移温度が上昇している。このことは、定性的には、Fig. 4-23に示すように、それぞれで、原子番号の順に希土類のイオン半径が減少し、ユニットセルの体積が減少し<sup>70)</sup> マンガンイオンを囲む酸素八面体の結晶場の強さが増し、Jahn-Teller効果が強く起こるためであると考えられる。

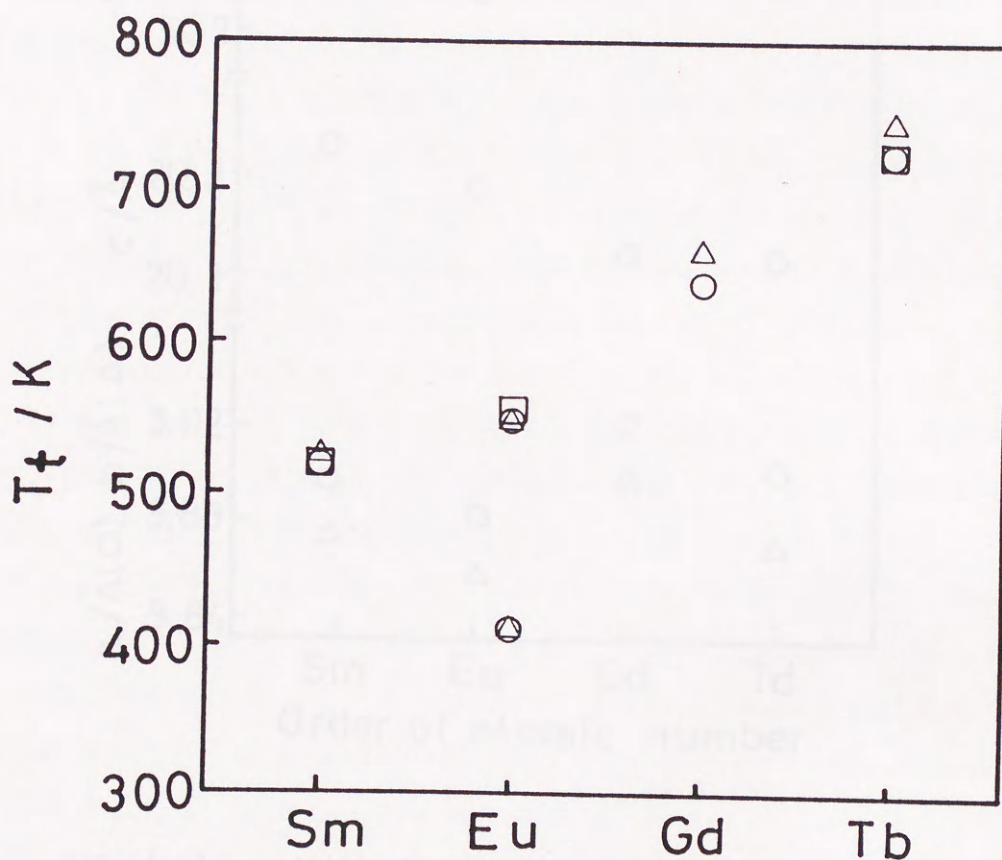


Fig. 4-22. Comparison of transition temperature of orthorhombic  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  in various methods.

(○): Magnetic susceptibility. (□): High-temperature X-ray diffractometry. (△): DSC.



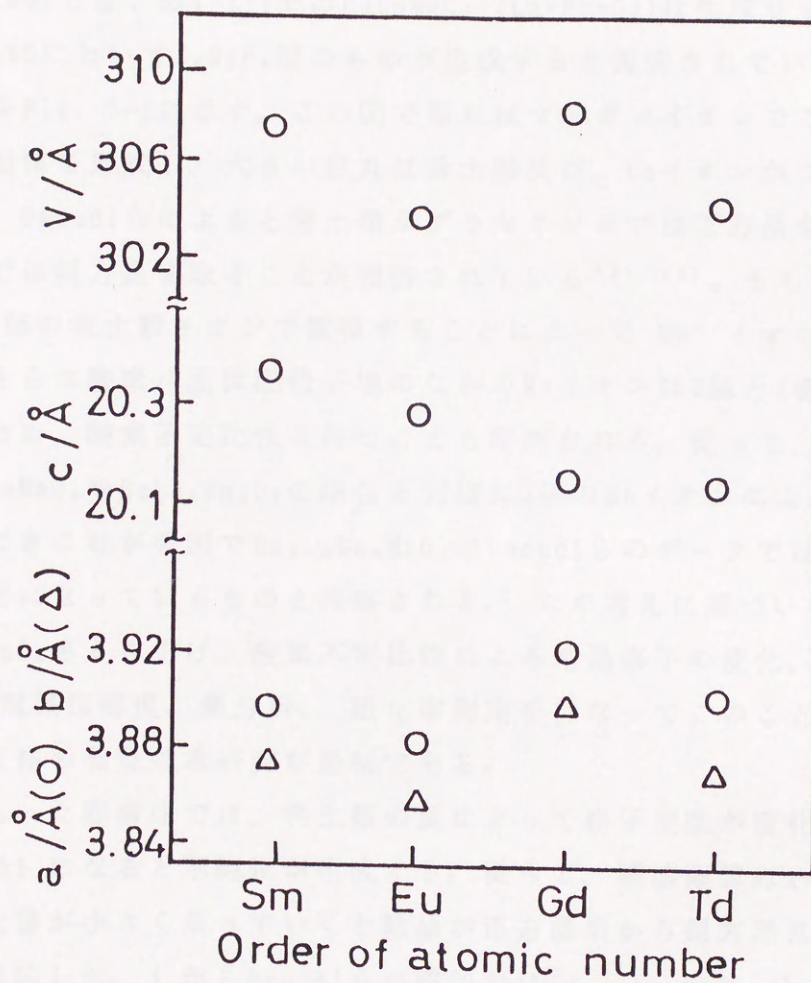


Fig. 4-23. Lattice parameters of  $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ .  
 In the case of Ln = Sm and Eu, a and b is multiplied by  $1/\sqrt{2}$  for the comparison of the two types.



## 第 5 章 $K_2NiF_4$ 型希土類マンガ ナ イ ト

### 5-1 $Ca_{1-x}Nd_xMnO_4$ に関する概要

$K_2NiF_4$  型構造を有する希土類マンガナイトの中で Ba 系では原子比 1:1:1 型化合物すなわち、 $BaLnMnO_4$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) が生成し、Sr 系に関しても、原子比 1:1:1 型化合物  $SrLnMnO_4$  ( $Ln = La \sim Gd$ ) が生成することが知られている。一方、Daoudi らによると Ca 系ではこの 1:1:1 型の  $CaLnMnO_4$  ( $Ln = Pr-Gd$ ) は生成せず  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  で  $0 \leq x \leq 0.55$  において  $K_2NiF_4$  型のものが生成すると報告されている<sup>71)</sup>。この相の結晶構造を Fig. 5-1 に示す。この図で黒丸はマンガンイオンでこの周りに六個の酸素が八面体を形成し、大きい白丸は希土類及び、Ca イオンがランダムに散らばっている。Daoudi らによると希土類がプラセオジウムでは正方晶を取り、それ以外の希土類では斜方晶を取ることが報告されている<sup>72), 73)</sup>。そして、 $Ca_2MnO_4$  の Ca イオンを 3 価の希土類イオンで置換することによって  $Mn^{4+}$  イオンが一部  $Mn^{3+}$  イオンなる。さらに酸素八面体配位子場のなかの Mn イオンは 3 価と 4 価の混合原子価を取り易いため、酸素不定比性を持つことも期待される。従って、この系もこれまで調べた  $LaMnO_3$  や  $BaLn_2Mn_2O_7$  の場合と同様に 3 価の Mn イオンによる Jahn-Teller 効果が期待できこれが原因で  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  の Daoudi らのデータでは、 $Ln = Nd-Gd$  で斜方晶の相になっているものと推察される。この考えに基づいて本研究では、 $Ca_{1-x}Nd_xMnO_4$  をとり上げ、酸素不定比性による結晶格子の変化、斜方晶に対する高温 X 線、電気伝導度、熱分析、磁化率測定を行なってこのことを確かめた。本系での相転移の発見は本研究が最初である。

希土類が入った固溶体では、希土類の量によって格子定数が変化し、希土類の量が、 $x > 0.55$  になると不純物が生成する。従って、固溶限界は  $x = 0.55$  である。

酸素不定比量が小さくなっていくと結晶が正方晶系から斜方晶系に歪むことを本研究では確認した。しかし Daoudi らの報告では  $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ ) の酸素不定比量と物性の関係は明らかにされていないため本研究ではこの固溶限界組成に近い  $Ca_{1-x}Nd_xMnO_4$  を合成し、酸素不定比量を変化させこれらの生成物の物性を調べた。また、斜方晶の試料について高温 X 線回折、DSC、電気伝導度および磁化率測定によって相転移温度を求めた。



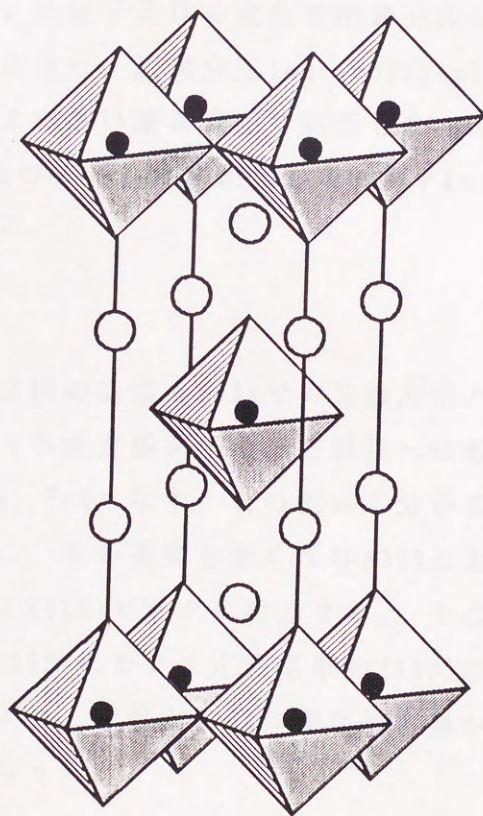


Fig. 5-1. Fundamental crystal structure of  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$ .



## 5-2 実験結果と考察

### 5-2-1 酸素不定比性と格子定数

1273K、空气中 ( $\log (P_{O_2}/\text{atm}) = -0.7$ ) において、酸素不定比量を調整した  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  の X 線回折パターンを Fig. 5-2(a) に示す。このパターンでは、正方晶の体心型の消滅則 ( $h + k + l = 2n$ ) を満足した。このことよりこの結晶系は  $I4/mmm$  または、これより低対称の空間群であることが分かった。また、1273K、Ar 雰囲気中、( $\log (P_{O_2}/\text{atm}) = -5$ ) の条件で処理したものは斜方晶を取り、Fig. 5-2(b) 様に  $h + k = 2n$ 、 $h + l = 2n$ 、 $k + l = 2n$  の消滅則を示したことから、面心型と考えられる。これより、空間群は  $Fmmm$  またはこれより低対称のものであることが分かった。これは、 $\text{Ln} = \text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$  の場合の 1273K、空气中で合成したものと同型であり、正方晶と斜方晶の間の格子定数の関係は、 $a_{\text{orth.}} \equiv \sqrt{2}a_{\text{tet.}}$ 、 $b_{\text{orth.}} \equiv \sqrt{2}a_{\text{tet.}}$ 、 $c_{\text{orth.}} \equiv c_{\text{tet.}}$  となる。C 軸の方向から見た正方晶系から斜方晶系への変化の様子を Fig. 5-3 に示す。また、各酸素分圧でアニールした  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  の格子定数の変化を酸素分圧に対してプロットした結果を Fig. 5-4 に示す。これより、酸素分圧  $\log (P_{O_2}/\text{atm}) = -1$  以下で処理した試料は斜方晶を取り、これより高い酸素分圧で処理したものは、正方晶を取ることが分かる。また、斜方晶の  $c/a$  及び正方晶の  $c/\sqrt{2}a$  は処理する酸素分圧が低くなっていくと減小する。

### 5-2-2 高温 X 線

室温で斜方晶を取る試料の室温と 393K での X 線回折パターンを Fig. 5-5 に示す。また、このパターンのうち斜方晶系から正方晶系への転移によって変化する特徴的なピークの様子を Fig. 5-6 に示す。この図から分かるように斜方晶系の (200)、(020) のピークが接近し、その強度も強くなり 393K においては、一本のピークになった。これは正方晶の (110) ピークに相当する。そのほかのピーク例えば、斜方晶系の (313)、(133) も 393K において正方晶系の (103) の一本のピークになることが分かった。このことより、室温と 393K の間に斜方晶から正方晶への相転移が存在することが明らかになった。



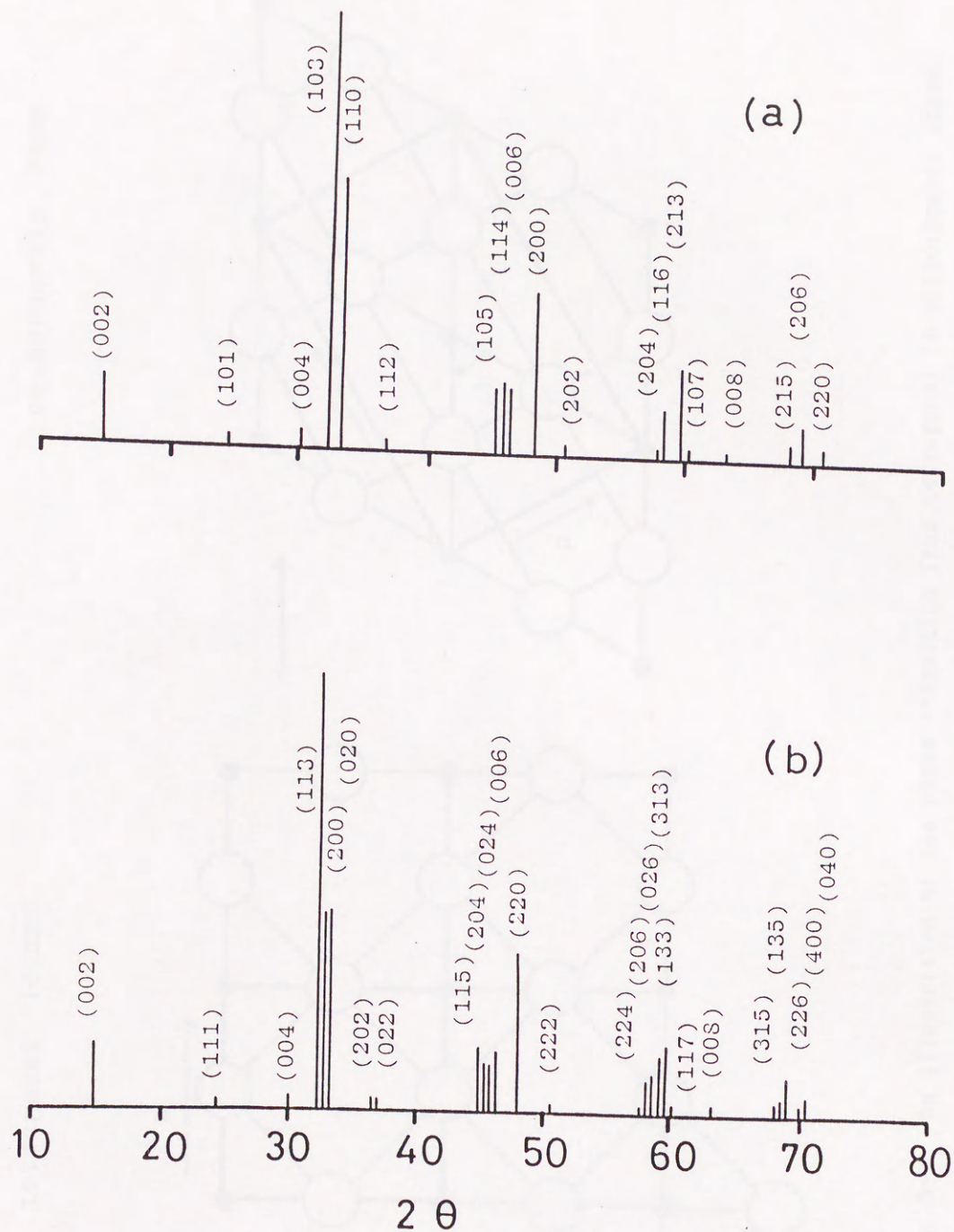
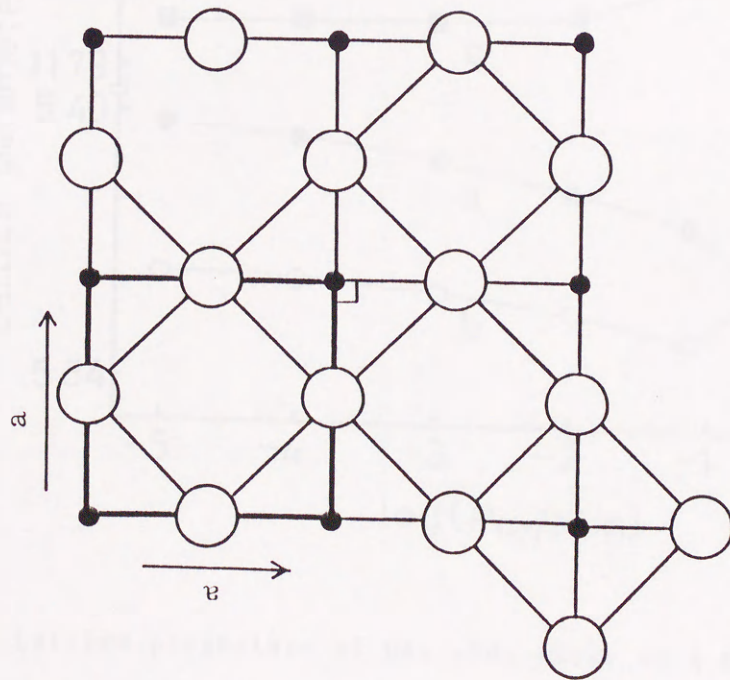


Fig. 5-2. X-ray diffraction patterns of  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$ .

(a) tetragonal and (b) orthorhombic phases appear when the specimen is annealed in air and Ar-flow respectively.



tetragonal  $I4/mmm$



orthorhombic  $Fmmm$

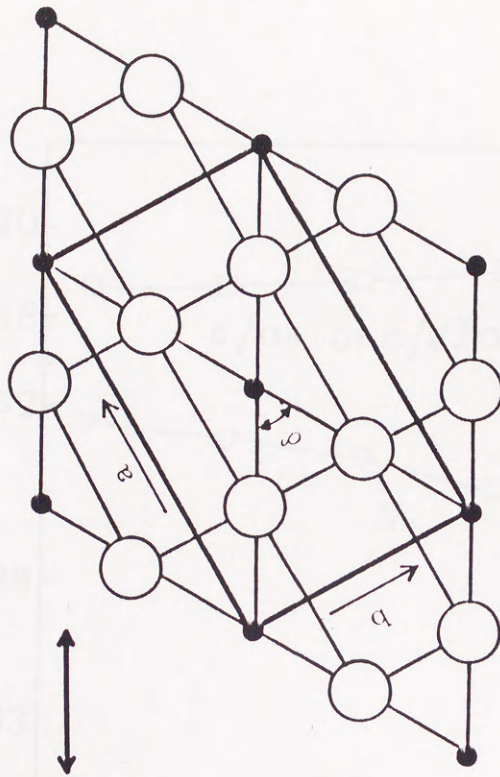


Fig. 5-3. An illustration of the phase transition from tetragonal to orthorhombic phase.



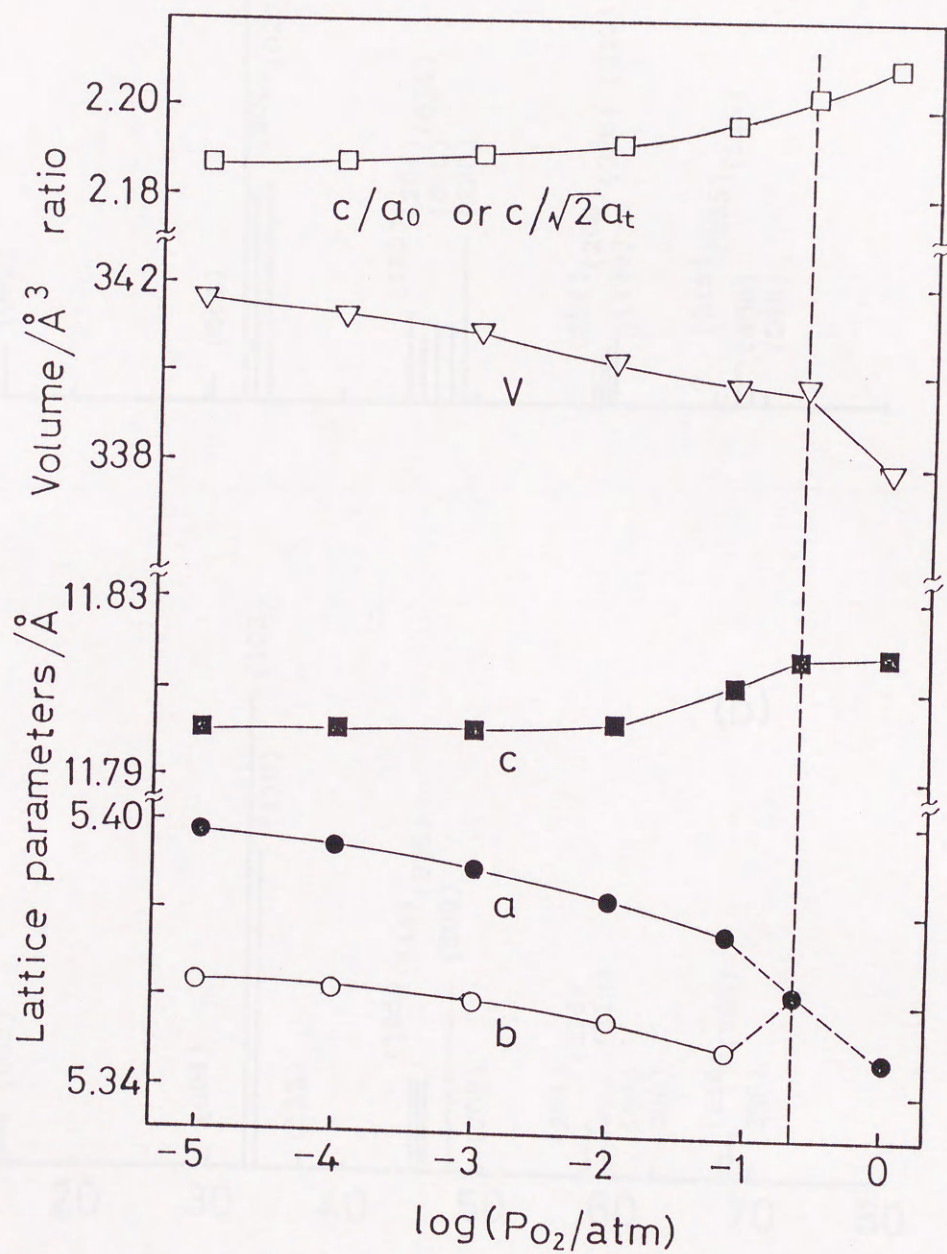


Fig. 5-4. Lattice parameters of  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  as a function of annealing atmosphere.



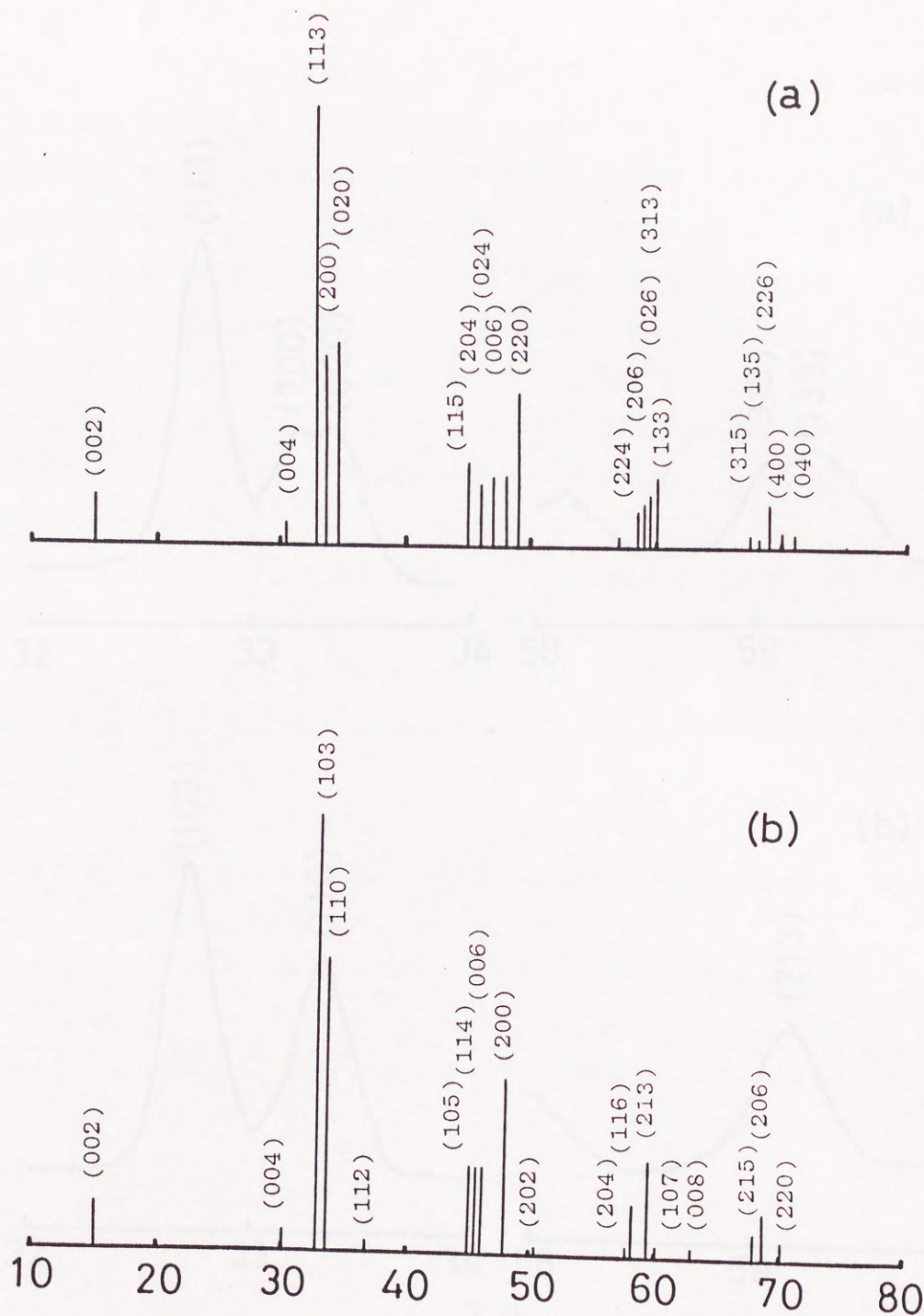


Fig. 5-5. X-ray diffraction patterns of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$  at room temperature (a) and at 393 K (b).



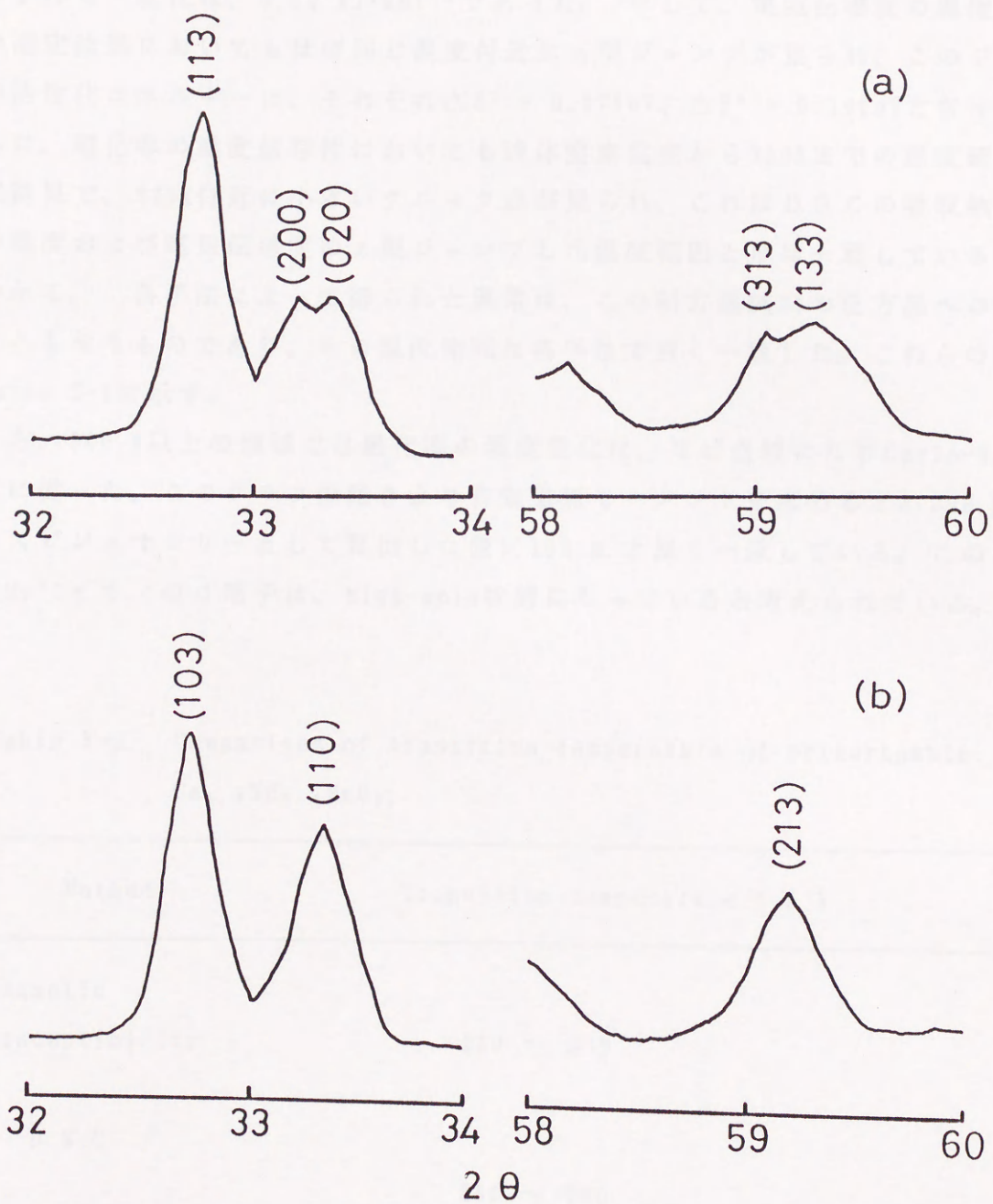


Fig. 5-6. Temperature dependence of X-ray peaks for  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  at room temperature (a) and at 393 K (b).



### 5-2-3 相転移温度の決定

室温で斜方晶系を取る試料についての D S C、電気伝導度および磁化率測定の結果を Fig. 5-7 から Fig. 5-9 に示す。D S C による熱測定においては、320K 付近にピークトップを有する吸熱ピークが見られ、またこのピーク面積より求めたエンタルピー変化は、 $0.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  であった。そして、電気伝導度の温度依存性の測定結果においてもほぼ同じ温度付近に z 型ジャンプが見られ、このジャンプの活性化エネルギーは、それぞれ  $\Delta E^l = 0.375 \text{ eV}$ 、 $\Delta E^h = 0.166 \text{ eV}$  となった。さらに、磁化率の温度依存性においても液体窒素温度から 750K までの温度範囲の測定結果で、320K 付近に小さいクニック点が見られ、これは D S C の吸収熱ピークの温度および電気伝導度の z 型ジャンプした温度範囲とほぼ一致していることが分かる。各手法によって得られた異常は、この斜方晶試料の正方晶への相転移にともなうものであり、その温度範囲は各手法で良く一致した。これらの結果を Table 5-1 に示す。

一方、500 K 以上の領域では磁化率の温度変化は、ほぼ直線になり Curie-Weiss の式に従った。このグラフの傾きより有効磁気モーメントを求めると 5.09 B.M. となりスピン・オンリーとして算出した値 5.10 B.M. と良く一致している。このことより  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの d 電子は、high-spin 状態になっていると考えられている。

Table 5-1. Comparison of transition temperature of orthorhombic  $\text{Ca}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$ .

Method	Transition temperature ( K )
Magnetic susceptibility	280 ~ 330
D S C	280 ~ 330
Electrical conductivity	278 ~ 323



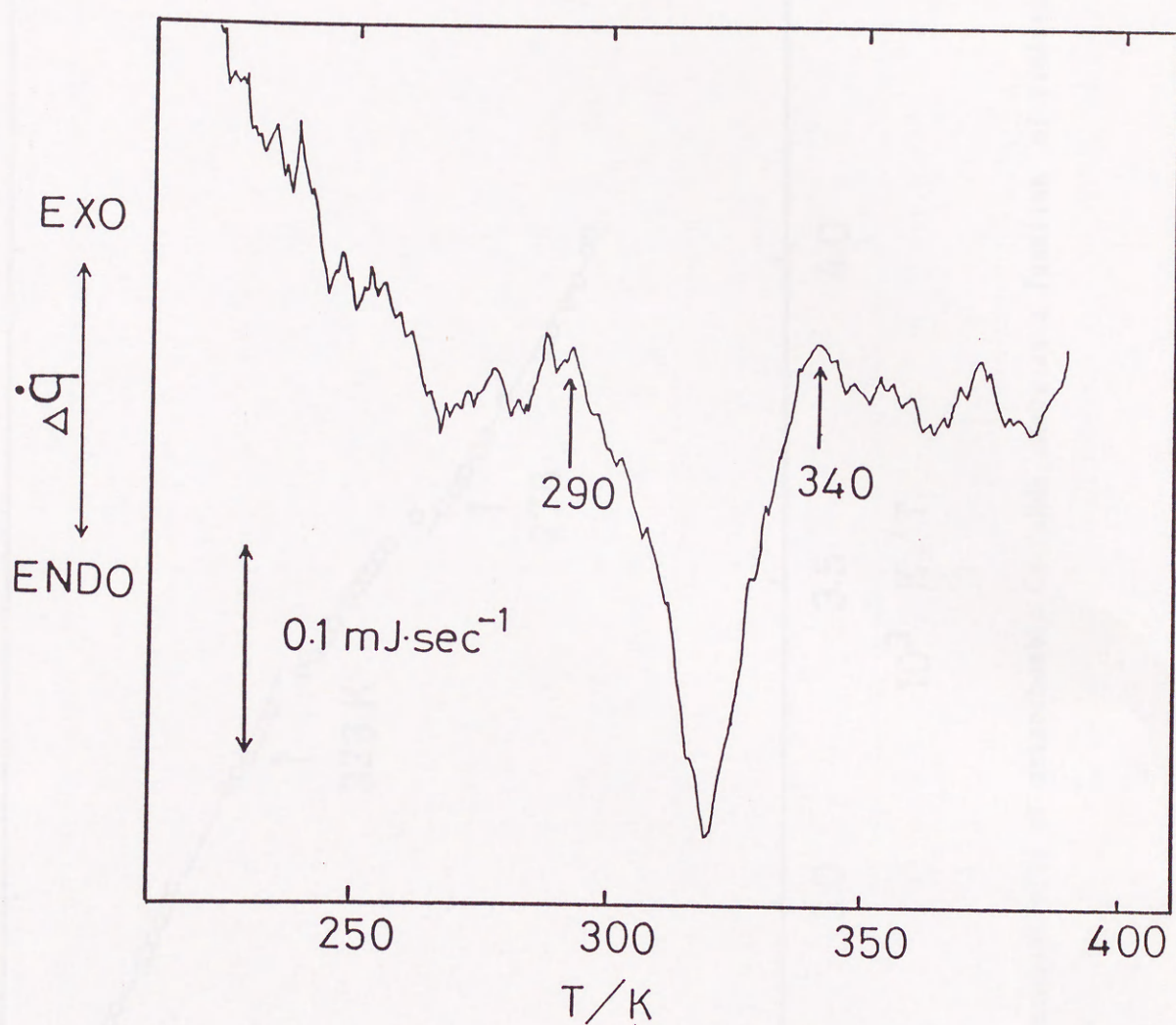


Fig. 5-7. DSC curve of orthorhombic  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ .



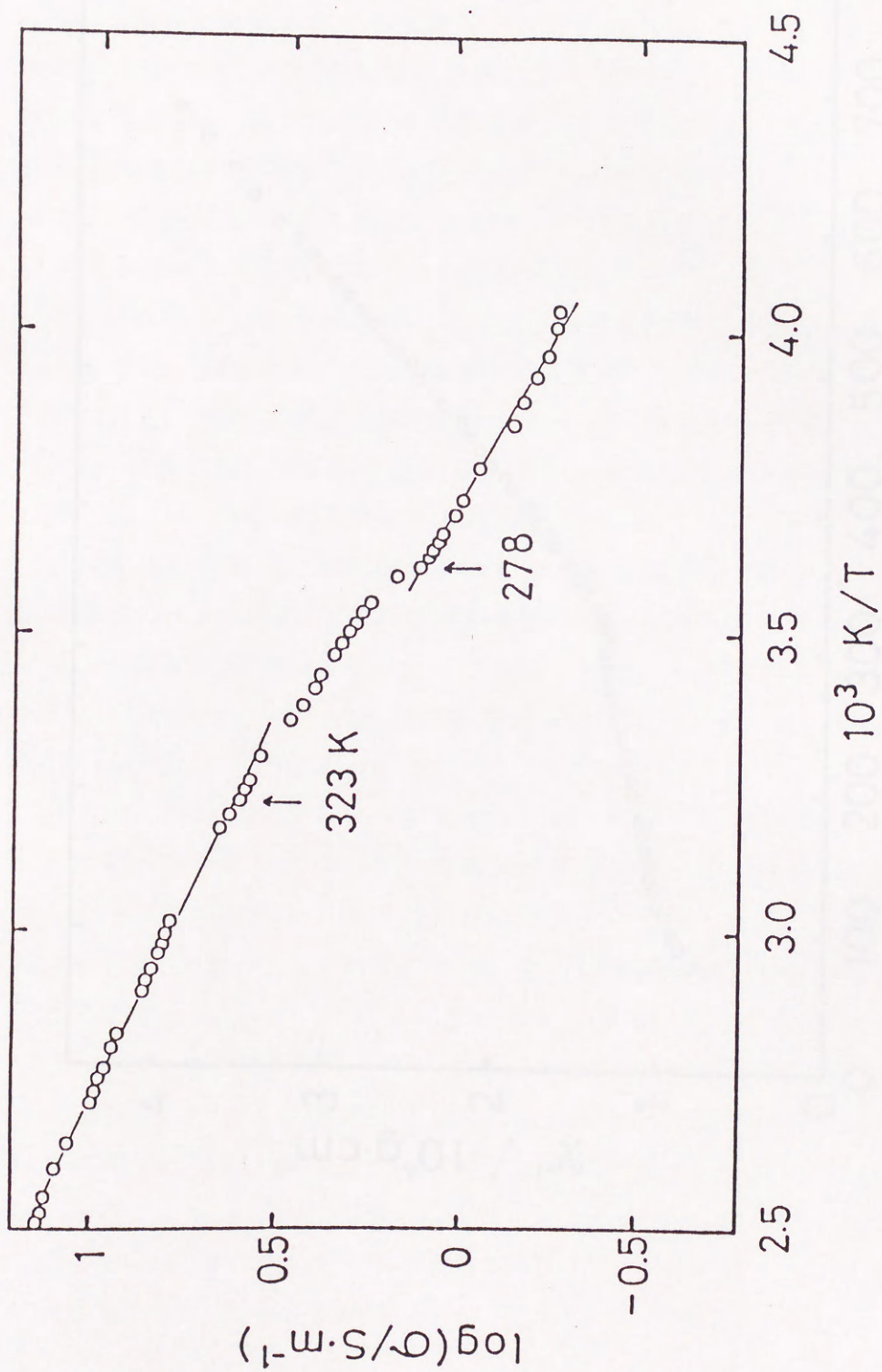


Fig. 5-8. Electrical conductivity of orthorhombic  $Ca_{1.5}Nd_{0.5}MnO_4$  as a function of reciprocal temperature.



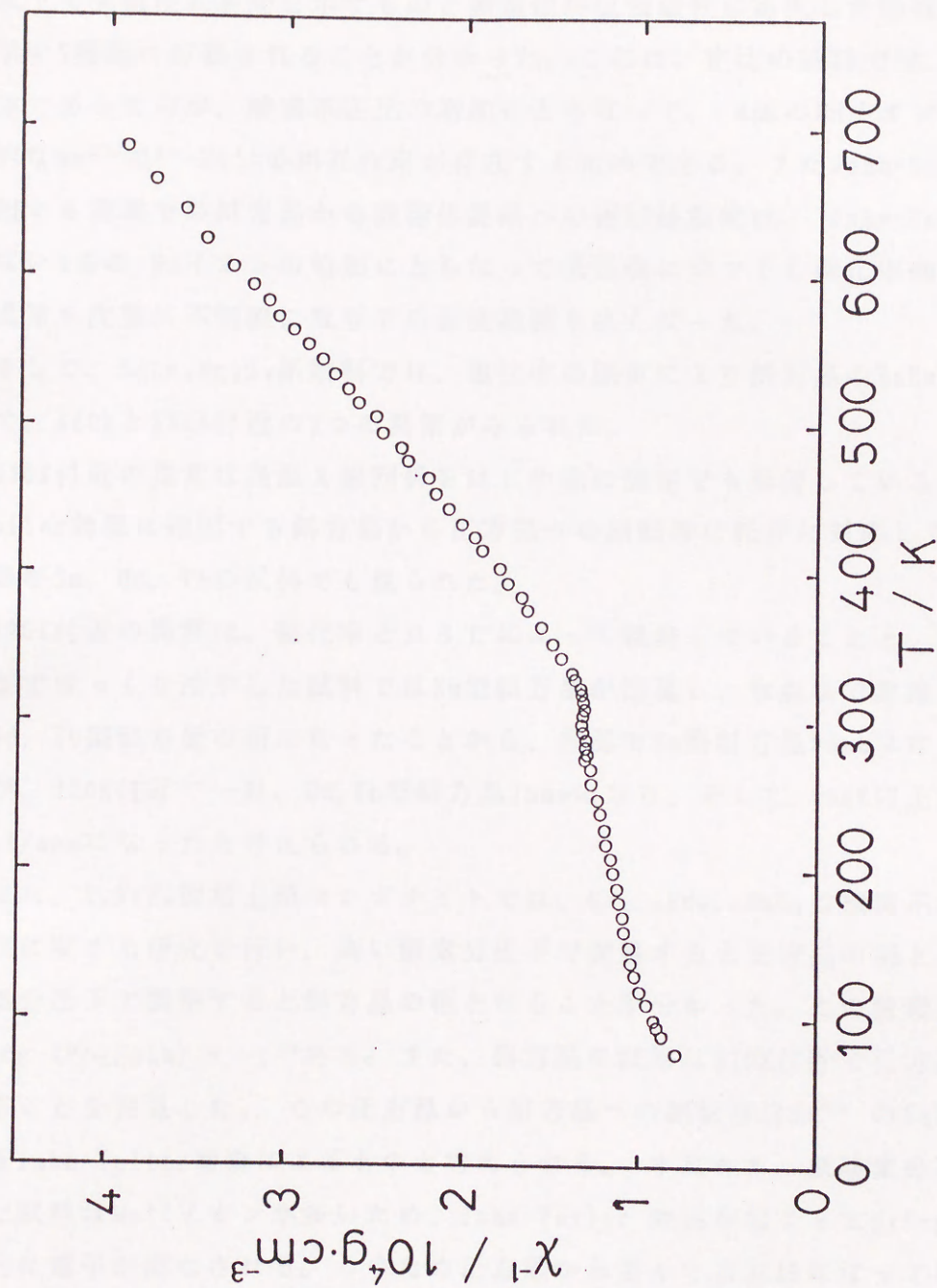


Fig. 5-9. Inverse magnetic susceptibility of orthorhombic  $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_4$  as a function of temperature.



## 第 6 章 総括

ペロブスカイト型の希土類マンガナイトでは、酸素不定比性によってキュリー点以下で強磁性的挙動を示すものと強磁性が反強磁性に寄生した弱強磁性的挙動を示す2種類に分類されることが分かった。これは、定比の試料では、A型反強磁性体であったのが、酸素不定比の増加にともなって、4価のMnイオンが増し強磁性的な $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ の相互作用が存在するためである。またJahn-Teller効果に起因する高温での斜方晶から菱面体晶系への相転移温度は、Jahn-Tellerイオンでない4価のMnイオンの増加にともなって低温側にシフトし磁化率曲線に見られる異常も次第に不明瞭になりその温度範囲も広がった。

そして、 $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系試料では、磁化率の測定により斜方晶の $\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ において、420Kと550K付近の2つの異常がみられた。

550K付近の異常は高温X線回折をはじめ他の測定でも確認しているようにJahn-Teller効果に起因する斜方晶から正方晶への相転移に転移に対応していて、希土類がSm, Gd, Tbの試料でも見られた。

420K付近の異常は、磁化率とDSCによって観測していることと、熱平衡で室温までゆっくり冷やした試料ではSm型斜方晶が出現し、氷点まで急冷した試料ではGd, Tb型斜方晶の相になったことから、室温でSm型斜方晶Fmmmになっていた試料が、420K付近で一旦、Gd, Tb型斜方晶Immmになり、そして550K以上で高温正方晶I4/mmmになったと考えられる。

また、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型希土類マンガナイトでは、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_4$ の酸素不定比性と相転移に関する研究を行い、高い酸素分圧下で調整すると正方晶の相となり、低い酸素分圧下で調整すると斜方晶の相となることが分かった。この酸素分圧の境界は $\log(\text{Po}_2/\text{atm}) = -1$ である。また、斜方晶の試料は320K付近で正方晶へ相転移することを発見した。この正方晶から斜方晶への相転移は $\text{Mn}^{3+}$ の3d電子に起因するJahn-Teller効果によるものと考えられる。すなわち、低酸素分圧下で調整した試料は $\text{Mn}^{3+}$ イオンが多いため、Jahn-Teller効果が起こって $dx^2-y^2$ 軌道に優先的に電子が満たされる。このため正方晶から歪んで斜方晶になっている。しかし、温度が上昇して320K付近になると、熱エネルギーがJahn-Teller効果によって生じた $e_g$ 項のエネルギー準位差程度になる。このため、この効果が消滅してより対称性の高い正方晶になる。



## 謝 辞

本研究を行うにあたって、いろいろと御指導頂いた亀頭直樹教授、上野晃史教授、大串達夫助教授、加藤正直助教授、佐藤裕久教務員、高橋純一氏に心から感謝致します。また、修士課程において、磁気測定について御指導頂きました高石哲男先生ならびに4年生において、卒業研究の御指導を頂きました浅田栄一先生、宇井卓二先生に感謝致します。そして、磁気測定をお手伝い頂きました林 幸治氏、藤井 完氏、菊池輝夫氏ならびに庄司崇記氏に深く感謝致します。その他実験についていろいろ手伝って頂いた堀川松秀氏、除 漢文氏、小林美学氏、上野俊吉氏、松本慎二氏、並びに応用物理化学研究室の皆様に厚くお礼申し上げます。



## 参考文献

- 1) S. H. Wemple, M. DiDomenico, Jr. and I. Camlibel, J. Phys. Solids, 29 (1968) 1797.
- 2) W. J. Merz, Phys. Rev., 76 (1949) 1221.
- 3) 井上久遠, 固体物理, 22 (1987) 161.
- 4) N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London A62, (1949) 416.
- 5) J. B. Goodenough, Metallic Oxides, Progress in Solid State Chem. 5, Pergamon (1975).
- 6) E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev., 100 (1955) 545.
- 7) E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, P. Burlet, J. Chapper, A. Delapalme, J. Mareschal, G. Rault, R. Aleonard, R. Pauthenet and J. P. Rebouillat, J. Appl. Phys, 37 (1966) 1038.
- 8) T. Arakawa, S. Tschia and J. Shiokawa, Mat. Res. Bull., 16 (1981) 97.
- 9) W. C. Koehler, E. Q. Wollan and M. K. Wilkinson, Phys. Rev., 118 (1960) 58.
- 10) D. Treves, Phys. Rev., 125 (1962) 1843.
- 11) D. Treves, J. Appl. Phys., 36 (1965) 1033.
- 12) R. R. Heikes, R. C. Milleo and R. Mazelsky, Physica 30 (1964) 1600.
- 13) V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. Rama Rao and C. N. Rao, Phys. Rev. B6 (1972) 1021.
- 14) T. Arakawa, A. Yoshida and J. Shiokawa, Mat. Res. Bull., 15 (1980) 347.
- 15) O. Prakash, P. Ganguly, G. Rama Rao, C. N. R. Rao, D. S. Rajoria and V. G. Bhide, Mat. Res. Bull., 9 (1974) 1173.
- 16) G. H. Jonker and J. H. Van Santen, Physica XVI, No 3 (1950) 337.
- 17) J. Volger, Physica XX, (1954) 46.
- 18) S. C. Sorensen, J. A. Wronkiewicz, L. B. Sis and G. P. Wirtz, Amer Ceram. Soc. Bull., 53 (1974) 446.



- 19) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. D. Disalvo and P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, **14** (1975) 395.
- 20) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr., and F. Schrey, *Mat. Res. Bull.*, **9** (1974) 1345.
- 21) D. W. Johnson, Jr., P. K. Gallagher, F. Schrey and W. W. Rhodes, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **55** (1976) 520.
- 22) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr., E. M. Vogel and F. Schrey, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975) 623.
- 23) S. N. Ruddlesden and P. Popper, *Acta Cryst.*, **11** (1958) 54.
- 24) P. Ganguly and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 193.
- 25) L. E. Orgel : 「遷移元素の化学」 (岩波, 1966)
- 26) W. Moffitt and W. Thorson, *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1215.
- 27) A. D. Liehr and C. J. Ballhausen, *Ann. Phys.*, (N.Y.) **3** (1958) 304.
- 28) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 908.
- 29) J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. Mckinnon, P. Barboux and G. W. Hull, *Novel superconductivity*, ed. S. A. Wolf and V. Z. Kresin (1987) 705.
- 30) Y. Nakazawa, M. Ishikawa and T. Takabatake, *Physica* **148B** (1987) 404.
- 31) M. N. Deschizeaux Cheruy and J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.*, **40** (1981) 14.
- 32) J. B. MacChesney, J. F. Potter and R. C. Sherwood, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 1243.
- 33) N. Kamegashira and S. Umeno, *Mater. Chem. Phys.*, **16** (1985) 89.
- 34) H. Witte and A. Weiss : 「磁気化学」 (みすず書房, 1980)
- 35) 近角聡信 : 「磁気」 (共立出版, 1981)
- 36) 日本化学会 : 「新実験化学講座3、基礎技術2 磁気」 (丸善, 1976)
- 37) 岡本祥一 : 「磁気と材料」 (共立出版, 1988)
- 38) S. Chiazumi, *Physics of Magnetism* (John Wiley & Sons, New York, 1964).



- 39) Lande', A., Z. Phys. 5 (1921) 213.
- 40) Landolt-Bornstein, 2 Part 9, Springer, Berlin-Gotingen-Heidelberg (1962).
- 41) Bizette, H., C. F. Squire and B. Tsai, C. R. Acad. Sci. Paris 207 (1938) 449.
- 42) Figgis, B.N., J. Lewis and F. Mabbs, J. Chem. Soc., (London) (1960) 2480.
- 43) K. Naito, N. Kamegashira and N. Sasaki, J. S. Japan Seminar on "Defects and Diffusion in Solid" 1979, Tokyo, Japan, p 73.
- 44) K. Naito, N. Kamegashira and N. Sasaki, J. Solid State Chem., 35 (1980) 305.
- 45) N. Kamegashira and K. Sato, Phys. Status Solidi, 71a (1982) K 165.
- 46) 亀頭直樹 : 旭硝子工業技術奨励金研究報告 45 (1984) 51.
- 47) N. Kamegashira, Y. Miyazaki and Y. Hiyoshi, Mater. Chem. Phys., 10 (1984) 299.
- 48) N. Kamegashira, Y. Miyazaki and Y. Hiyoshi, Mat. Lett., 2 (1984) 194.
- 49) N. Kamegashira, Y. Miyazaki and H. Yamamoto, Mater. Chem. Phys., 11 (1984) 187.
- 50) N. Kamegashira and Y. Miyazaki Mat. Res. Bull., 19 (1984) 1201.
- 51) N. Kamegashira and Y. Hiyoshi Mat. Lett., 2 (1984) 337.
- 52) N. Kamegashira, Y. Hiyoshi and N. Wajima J. Mater. Sci. Lett., 4 (1985) 103.
- 53) S. Tamura, Sol. Stat. Phys., 13 (1978) 105.
- 54) L. S. Darken and R. W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 1398.
- 55) J. Smilten, J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 4877.
- 56) JANAF Thermochemical Tables, edited by D. R. Stall Dow Chemical Co., Midlend, Mich., (1965).
- 57) B. Fisher and S. S. Tannhauser, J. Chem. Phys. 44 (1966) 1663.
- 58) Per Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides copyright 1972, by John Wiley & Sons, Inc., Canada.



- 59) J. B. Goodenough, Phys. Rev., 100 (1955) 564.
- 60) A. Wold, R. J. Arnett and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys., 29 (1958) 387.
- 61) G. Matsumoto, J. Phys. Soc. Japan, 29 (1970) 606.
- 62) J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959) 87.
- 63) N. Kamegashira and S. Umeno, Jap. J. Appl. Phys. 25 (1986) L238.
- 64) N. Kamegashira and S. Umeno, Mat. Lett. 4 (1986) 236.
- 65) N. Kamegashira, S. Umeno, H. Satoh and M. Horikawa, Mater. Chem. Phys. 24 (1989) 83.
- 66) N. Kamegashira and M. Ichikawa, Mater. Chem. Phys. 25 (1990) 71.
- 67) N. Kamegashira, M. Ichikawa, S. Umeno and M. Aoki, Mater. Chem. Phys. 17 (1987) 585.
- 68) 亀頭直樹 : 触媒、31 (1989) 222.
- 69) N. Kamegashira and S. Umeno, Proc. The Second International Conference on Rare Earth Development and Applications (1991) to be Published.
- 70) R. D. Shannon, "Structure and Bonding in Crystals", 2, Chap. 10, M. O'Keeffe and A. Navrotsky, Academic Press, New York (1981).
- 71) A. Benadad, A. Daoudi, R. Salmon and G. Le Flem, J. Solid State Chem., 22 (1977) 121.
- 72) A. Daoudi and G. Le Flem, J. Solid State Chem., 5 (1972) 51.
- 73) C. Chaumont, A. Daoudi, G. Le Flem and P. Hagenmuller, J. Solid state Chem., 14 (1975) 335.







